

# ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТОВ ПЛАСТИФИКАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ФТОРСОДЕРЖАЩИМ КАУЧУКОМ

*P. С. Киселева, Р. Г. Тимергалиев, Э. Ф. Губанов,  
В. С. Ионкин, Ю. В. Зеленев, В. А. Воскресенский*

В последнее время большое значение приобретают совмещенные полимерные системы на основе нелетучих пластификаторов [1—4]. Однако ассортимент таких систем невелик и свойства их мало изучены [5, 6]. В литературе недостаточно описаны, в частности, свойства совмещенных систем на основе фторкаучуков. Поэтому представляло интерес изучить возможность совмещения и пластифицирующее действие на поливинилхлорид (ПВХ) фторкаучука, позволяющего получить негорючие пленки, оценивая эффект их совмещения и пластификации по изменению термомеханических, реологических, акустических и стандартных механических свойств.

## Экспериментальная часть

Исследование проводили на суспензионном поливинилхлориде марки ПВХ С-70. В качестве стабилизатора применяли стеарат кальция. Синтетический фторкаучук СКФ-26 использовали как высокомолекулярный пластификатор. Совмещение ПВХ с каучуком производили на фрикционных вальцах при 150—155° до получения однородных пленок толщиной 0,15 мм. Термомеханические исследования проводили на автоматической установке конструкции Тейтельбаума [7] при постоянно действующей нагрузке 6,4 кг/см<sup>2</sup>, на таблетках толщиной 2 мм, отпрессованных при 135—140°. По полученным кривым определяли температуру стеклования  $T_c$  и температуру текучести  $T_t$  исследуемых образцов. Стандартные механические испытания проводили при комнатной температуре на разрывной машине РМ-250 при скорости растяжения 50 мм/мин. Реологические характеристики определяли на капиллярном вискозиметре постоянного давления по методике [8] с использованием капилляров диаметром 1,5 мм и  $L_1/R = 26,6$ ;  $L_2/R = 53,2$ . Акустические свойства данных систем исследовали динамическим резонансным методом [9] на приборе «язычкового» типа [9], любезно предоставленном нам И. И. Перепечко в НИИ пластмасс.

Как следует из рис. 1, наиболее существенные изменения  $T_c$  и  $T_t$  наблюдаются при введении сравнительно небольших количеств полимерного пластификатора (5—10 вес.ч.). При этом существенно понижается  $T_c$ ; дальнейшее же увеличение содержания СКФ-26 приводит, наоборот, к незначительному повышению  $T_c$ . На термомеханических кривых при содержании СКФ-26 50 вес.ч. и более появляется не одна, а две температуры перехода (не считая  $T_t$ ), соответствующие температурам стеклования каждого из компонентов пластифицированной системы. Это свидетельствует о том, что СКФ-26 в совмещенной системе ведет себя как межструктурный пластификатор, не совместимый с ПВХ на молекулярном уровне. Более сложная зависимость наблюдается в характере изменения температуры текучести  $T_t$ . Добавление первых порций СКФ-26 резко понижает  $T_t$ , затем следует столь же резкое повышение ее, после чего  $T_t$  изменяется сравнительно мало. Повышение  $T_t$  при содержании каучука в пределах 5—10 вес. ч. можно объяснить максимальным развитием эффекта межструктурной пластификации, сопровождаемым ориентацией вторичных структур и возрастанием жесткости системы, что во многом напоминает действие на полимеры малых доз обычных пластификаторов [10—13].

Из рис. 2\* видно, что характер течения исследованных композиций неニュтоновский, подчиняющийся степенному закону  $\tau = k\gamma^n$ . Течение

\* Кривые учитывают входовые потери, оцененные методом двух капилляров, а также поправку по Вайсенбергу — Рабиновичу.

чистого ПВХ и композиций ПВХ с 1 вес. ч. СКФ-26 в области высоких  $\tau$  и  $\gamma$  проявляет некоторую аномалию, происходит увеличение величины  $n$ . Такое явление в условиях отсутствия эластической турбулентности и пристенного скольжения можно объяснить процессами химического структурирования ПВХ при высоких температурно-силовых воздействиях. При

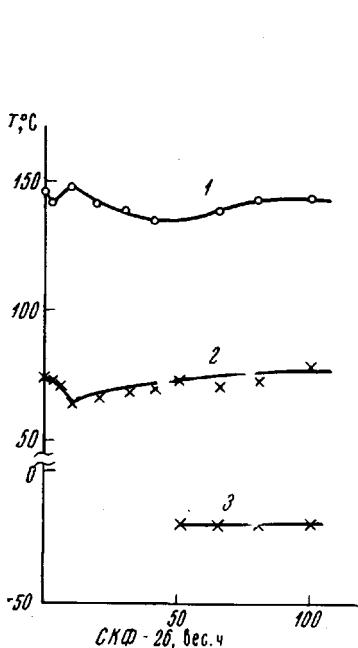


Рис. 1. Зависимость температур текучести  $T_t$  (1) и стеклования  $T_c$  (2) от состава исследованных смесей;  $T_c$ , проявляющаяся при содержании более 50 вес. ч. СКФ-26 (3)

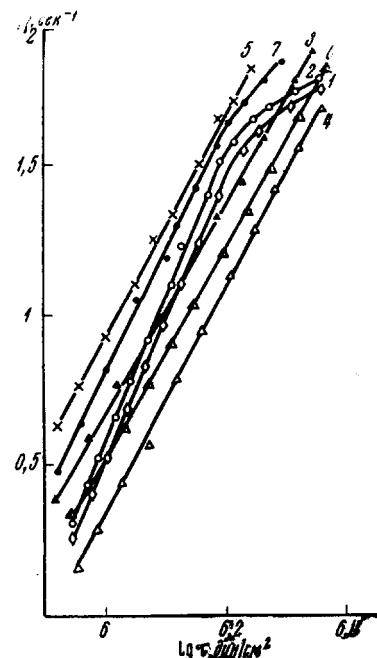


Рис. 2. Кривые течения систем ПВХ - фторкаучук при  $180^\circ$ :  
1 - ПВХ, 2-7 - 100 вес. ч. ПВХ с 1, 30, 10, 40, 20, 3 вес. ч. фторкаучука соответственно

введении трех и более вес. ч. фторкаучука эти эффекты практически не наблюдаются. Это можно объяснить блокировкой поверхности структур ПВХ молекулами фторкаучука, что приводит к стабилизации ПВХ. Из рассмотрения кривых течения видно, что величина  $n$  с увеличением концентрации каучука меняется немонотонно, что указывает на сложную зависимость реологических характеристик системы от соотношения компонентов.

На рис. 3 представлены кривые изменения  $\lg \eta_{\text{эфф}}$  от количества фторкаучука при  $180^\circ$ . Введение 3 вес. ч. приводит к резкому уменьшению вязкости системы, далее наблюдается возрастание вязкости, затем некоторое ее понижение и дальнейшее возрастание вязкости при введении фторкаучука более 40 вес. ч. Характер изменения эффективной вязкости при больших  $\tau$  или  $\gamma$  несколько меняется из-за аномального характера течения композиций 1 и 2. Обращает на себя внимание аналогичное изменение и  $T_t$ .

При введении небольшого количества каучука  $\sigma_p$  несколько повышается, достигая максимума при 5 вес. ч., затем, начиная с 10 вес. ч., резко падает, начиная с 40 вес. ч. СКФ-26 падение прочности замедляется (кривая 1, рис. 4). Относительное удлинение по мере возрастания количества введенного каучука понижается ступенчато: до содержания 5 вес. ч. оно падает резко, затем вплоть до содержания 10 вес. ч. СКФ-26 понижение относительного удлинения замедляется, после чего наблюдается более резкое его падение и после достижения содержания 40 вес. ч.

фторкаучука падение относительного удлинения практически прекращается.

Как видно из рис. 5, скорость звука при увеличении количества СКФ-26 возрастает, достигая максимума при 4–5 вес. ч. каучука, затем убывает, а начиная примерно с 20 вес. ч., остается практически неизменной. Тангенс угла механических потерь имеет минимум при 5 вес. ч., максимум при 10 вес. ч., затем второй минимум при 20 вес. ч., а при дальнейшем увеличении содержания каучука  $\operatorname{tg} \delta$  монотонно увеличивается (рис. 5, кривая 2).

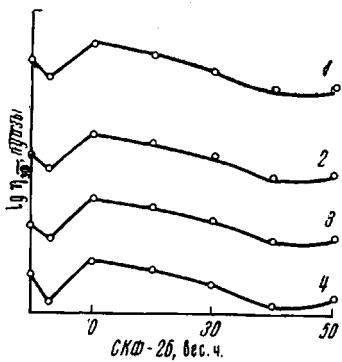


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $\lg \eta_{\text{диф}}$  от количества введенного фторкаучука при  $180^\circ$ :

1—4 — при  $\lg \dot{\gamma} = 0,7; 1,1; 1,4; 1,7 \text{ сек}^{-1}$  соответственно

Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения  $\sigma_b$  (1) и относительного удлинения  $\Delta l/l$  (2) от состава смеси ПВХ и фторкаучука

Рис. 5. Зависимость скорости звука  $C$  (1) и тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  (2) от состава смеси ПВХ и СКФ-26

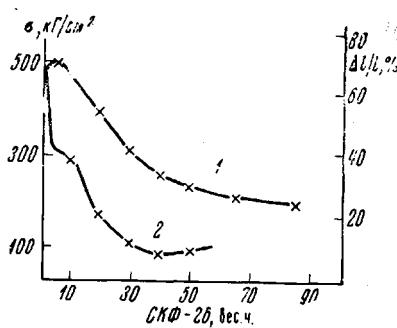


Рис. 4

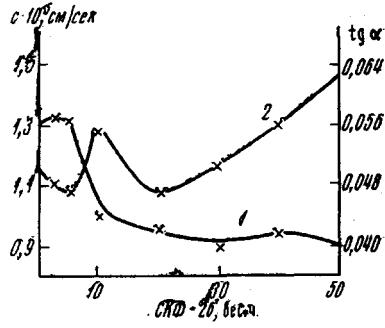


Рис. 5

Приведенные экспериментальные данные показывают, что в области малых добавок (5–10 вес. ч.) фторкаучук выполняет функции межструктурного пластификатора ПВХ. В этой области концентраций фторкаучук, по-видимому, играет роль поверхностно-активного вещества [14], адсорбирующегося на поверхности раздела вторичных структурных элементов. Образующиеся адсорбированные слои играют роль граничной смазки, облегчающей взаимное перемещение надмолекулярных структур. Увеличивающаяся подвижность структурных образований в ряде случаев способствует их взаимной ориентации, что приводит к возрастанию механической прочности. Поэтому малые добавки высокомолекулярного пластификатора, как уже отмечалось выше, вызывают не понижение, а повышение прочности. Уменьшение относительного удлинения, вероятно, можно объяснить тем, что фторкаучук, содержащий значительное количество полярных групп С—F, не обладает большой эластичностью и, следовательно, не может повысить эластичность второго полярного полимера — ПВХ, имеющего полужесткие цепи. Добавление первых порций СКФ-26 ведет к разрушению межструктурных связей и соответствующему понижению эффективной вязкости расплава и  $T_g$  системы. При дальнейшем

добавлении каучука происходит частичное разрушение надмолекулярных структур, что, как показано Каргином с сотр. [15], ведет к увеличению вязкости и температуры текучести. При введении фторкаучука более 50 вес. ч. имеет место микроразделение компонентов (появление двух температур стеклования), что характеризуется также изменением реологических свойств изучаемой системы (рис. 2, 3).

Повышение скорости звука при малых дозах полимерного пластификатора (до 10 вес. ч.) можно объяснить некоторым упорядочением и более плотной упаковкой систем [16, 17]. В этой же области наблюдается понижение механических потерь. Увеличение скорости звука можно объяснить усилением межмолекулярного взаимодействия, являющегося показателем совместности системы. Этому эффекту соответствует возрастание механической прочности. При содержании каучука более 10 вес. ч. межмолекулярное взаимодействие постепенно понижается, что приводит к уменьшению скорости звука и увеличению механических потерь, обусловленных большей молекулярной подвижностью.

### Выводы

1. Показан экстремальный характер изменения термомеханических, реологических, акустических и других механических свойств в зависимости от соотношения поливинилхлорида и фторкаучука в двухкомпонентных системах.

2. Данна интерпретация этого явления с точки зрения современных представлений о структуре полимеров и изменения свойств полимерных систем с высокомолекулярным пластификатором.

Казанский инженерно-строительный  
институт

Поступила в редакцию  
13 III 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Резникова, А. Д. Зайончковский, С. С. Вуюцкий, Коллоидн. ж., 15, 108, 1953.
2. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, С. С. Вуюцкий, Докл. АН СССР, 95, 93, 1954.
3. Г. Л. Слонимский, Н. Ф. Комская, Ж. физ. химии, 30, 1529, 1746, 1956.
4. В. А. Каргин, А. А. Берлин, А. Г. Кронман, Д. М. Яновский, Авт. свид. СССР 134017, 1960; Бюлл. изобретений, 1960, № 23.
5. В. Н. Кулезнев, А. Г. Шварц, В. Д. Клыков, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 27, 211, 1965.
6. В. А. Воскресенский, Ж. прикл. химии, 38, 163, 1965.
7. Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., 3, 594, 1961.
8. Г. В. Виноградов, Н. В. Прозоровская, Пласт. массы, 1964, № 5, 60.
9. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Г. К. Демишев, Заводск. лаб., 29, 868, 1963.
10. Б. А. Догадкин, Д. Л. Федюкин, В. Е. Гуль, Коллоидн. ж., 19, 287, 1957.
11. В. А. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, Химия и химич. технология, 6, 643, 1963.
12. И. Н. Разинская, П. В. Козлов, В. П. Штаркман, Л. Н. Игнатьева, Высокомолек. соед., 5, 1850, 1963.
13. O. Fuchs, R. P. Frey, Kunststoffe, 49, 213, 1959.
14. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1968.
15. Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 183, 587, 1968.
16. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, Высокомолек. соед., Б12, 148, 1968.
17. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, Л. И. Трепелкова, Е. Н. Косикова, Л. О. Бунина, Пласт. массы, 1968, № 5, 11.