

УДК 541.64:532.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ
СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

М. А. Натов, Т. С. Ганичева

Изучение старения и стабилизации поливинилхлорида (ПВХ) представляет собой одну из важнейших задач современной химии полимеров. В настоящее время установлено, что как пластифицирующий эффект добавок [1, 2], так и термоустойчивость полимерных композиций [3] зависит не только от молекулярной, но и от надмолекулярной структуры полимеров [4].

Известно, что термостойкость ПВХ определяется сегментальной подвижностью макромолекул, а скорость дегидрохлорирования зависит от конформации молекулярных цепей [5—9].

В то же время установлено, что в ПВХ существуют надмолекулярные структуры, сформированные в процессе синтеза [10, 11], и поверхность этих агрегатов имеет повышенную адсорбционную способность.

Исследования, проведенные нами, показали, что некоторые стабилизаторы распределяются в ПВХ преимущественно межструктурно [12, 13]. В этом случае следует ожидать, что между способом распределения стабилизатора в полимере и термостойкостью полимерной композиции существует определенная зависимость. С целью проверки такого предположения было проведено настоящее исследование.

Экспериментальная часть

В процессе исследований использовали эмульсионный отечественный ПВХ с молекулярным весом $M = 104 \cdot 10^3$ (содержание эмульгатора — 3,40%, сульфатной золы — 1,03%, летучих веществ — 0,2%), суспензионный ПВХ «Монтекатини» (Италия) с $M = 125 \cdot 10^3$ (содержание сульфатной золы — 0,073%, летучих веществ — 0,1%).

Таблица 1
Свойства неорганических и металлоорганических стабилизаторов

Основные показатели	Основный карбонат свинца	Трехосновный карбонат свинца	Стеарат свинца	Стеарат кальция	Бариево-кадмийный стабилизатор (БКС)	Бариево-цинковый стабилизатор (БЦС)	Меркапто-дибутилолово (МДБО)
Мол. вес	763,67	990	774	608	—	—	775,6
d_4 , $\text{г}/\text{см}^3$	6,14	9,92	1,323	1,1	1,5	1,9	1,09—1,11
Содержание влаги, %	0,8	1	1,5	1,95	0,7	0,83	—
Т. пл., $^{\circ}\text{C}$	—	—	98—105	115	170	310	—

В качестве стабилизаторов использовали неорганические, органические и металлоорганические соединения, указанные в табл. 1.

В качестве пластификаторов применяли дизооктилфталат (удельный вес $d_{20} = 0,984 \text{ г}/\text{см}^3$; вязкость $\eta = 0,72 \text{ пуз}$; $n_D^{20} = 14870$); трикрезилфосфат ($d_{20} = 1,172 \text{ г}/\text{см}^3$; $\eta = 0,64 \text{ пуз}$; $n_D^{20} = 1,5510$) [14].

Для полного выделения эмульгатора и других растворимых включений эмульсионный ПВХ многократно экстрагировали горячей водой и этиловым спиртом. В результате такой обработки в полимере остается 0,1% эмульгатора и 0,2% сульфатной золы, определяемые по методике, описанной в [15].

Смеси готовили по методу, описанному в [12]; образцы — в виде таблеток диаметром 10, толщиной 4 мм и весом 0,450 г при давлении 250 кг/см², 145° и продолжительности прессования 10 мин. с последующим охлаждением пресс-формы со скоростью 20 град/мин. Готовые образцы подвергали отжигу при 120° в течение 6 час. с последующим охлаждением до 18° со скоростью 2 град/мин [13].

Изучение термомеханических свойств проводили на динамометрических весах Каргина по методу, описанному в [12]. Средняя квадратичная ошибка при определении температуры стеклования T_c составляла 1,3—0,8°.

Изменение удельного веса образцов контролировали по методу, описанному в [16]. Средняя квадратичная ошибка при определении d составляла 0,06—0,1%. Содержание эпоксидированного кислорода в эпоксидированных стабилизаторах и содержание сульфатной золы определяли методом, описанным в [17, 18].

Результаты и их обсуждение

Для изучения пластифицирующего действия стабилизаторов были получены термомеханические кривые ПВХ, очищенного от эмульгатора, эмульсионного или супензионного ПВХ и их смесей со стабилизатором.

Результаты показывают, что при содержании стабилизаторов до 3 вес. % (0,78 об. %) T_c ПВХ почти не изменяется, а при дальнейшем повышении концентрации T_c растет (рис. 1, а).

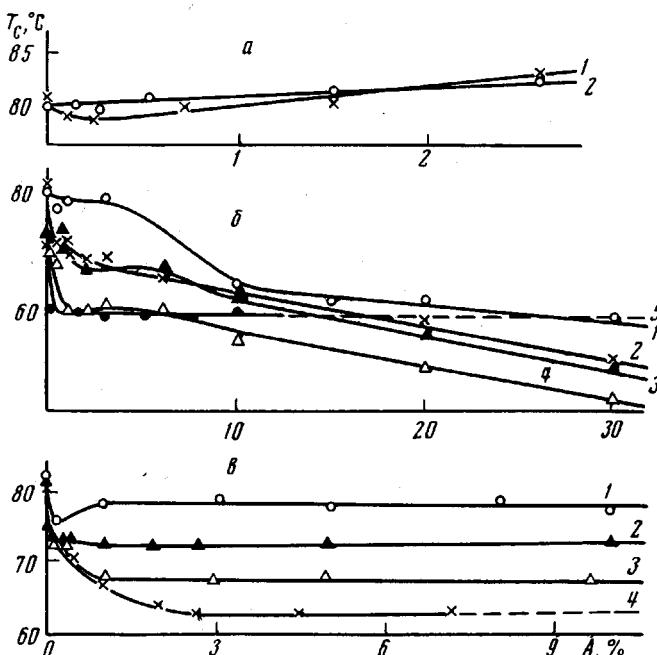


Рис. 1. Зависимость T_c от объемного содержания (A) неорганических (а), органических (б) и металлоконтактных (в) стабилизаторов:

а: 1 — трехосновный сульфат свинца; 2 — основный карбонат свинца; б: 1 — ЭСМ-9,76; 2 — ЭСМ-8; 3 — ЭСМ-7,68; 4 — ЭСМ-4,48; 5 — 2-окси-4-метоксибензофенон; в: 1 — МЛВО; 2 — ВКС; 3 — стеарат свинца; 4 — БЦС

Органический стабилизатор 2-окси-4-метоксибензофенон в количестве 0,1% понижает T_c на 20° и далее она остается постоянной (рис. 1, б, кривая 5).

Введение до 1% эпоксидных стабилизаторов понижает T_c на величину, характерную для каждого из них, после чего она остается постоянной до содержания стабилизаторов около 6%. Наиболее резко (на 21°) понижается T_c при введении 1% ЭСМ-4,48 (табл. 2); на 14° понижается T_c при введении 1% ЭСМ-7,68; на 11° при введении 1% ЭСМ-8 и только на 2° при

введении 1% ЭСМ-9,76, имеющего наиболее высокое содержание эпоксидных групп (рис. 1, б). С увеличением концентрации эпоксидных пластификаторов в смеси T_c заметно понижается до 20%-ного содержания, а затем изменение незначительно. Такое влияние эпоксидных стабилизаторов, вероятно, связано с количеством эпоксидных групп, которое определяет степень молекулярного взаимодействия. Можно предположить, что при не-

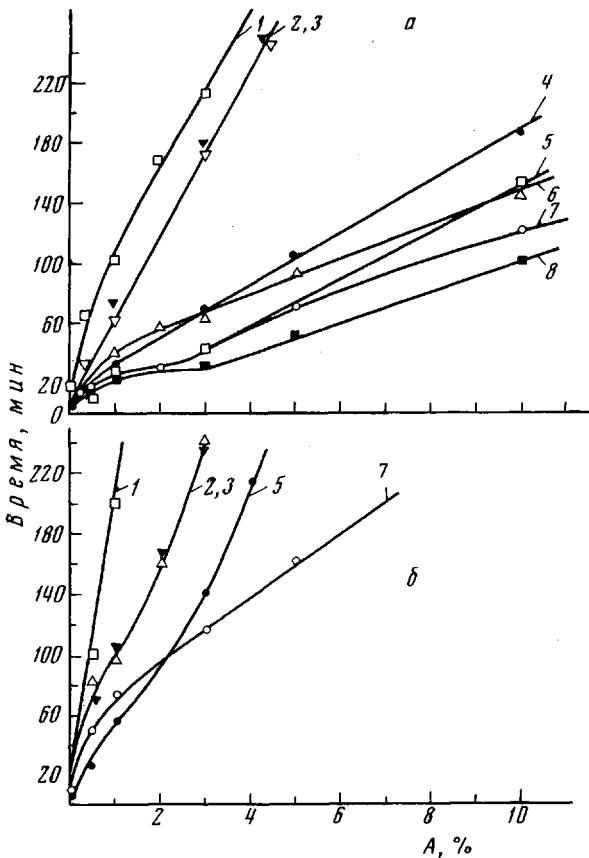


Рис. 2. Зависимость термостойкости эмульсионного (а) и суспензионного (б) ПВХ от весового содержания стабилизаторов (A):

1 — МДБО; 2 — щелочная карбонат свинца; 3 — трехосновный сульфат свинца; 4 — БЦС; 5 — ЭСМ-9,76; 6 — стеарат кальция; 7 — БКС; 8 — стеарат свинца

большом количестве эпоксидных групп молекулы стабилизатора распределяются на поверхности надмолекулярных образований, причем их неполярные части разделяют надмолекулярные образования и делают их более подвижными. Оптимальное содержание эпоксидированных групп оказывается меньше 4,48%.

Металлоорганические стабилизаторы (рис. 1, в) также оказывают значительное влияние на T_c , понижая ее уже при их 1%-ном содержании. Так, например, T_c ПВХ понижается при введении 1% стабилизатора на 14,4° в случае БЦС и стеарата свинца, на 8,8° — в случае БКС и только на 4° для МДБО.

Самую высокую термостойкость (рис. 2) имеют смеси, содержащие МДБО и неорганические стабилизаторы. Термостойкость смесей, содержащих остальные стабилизаторы, изменяется в незначительной степени до 3%-ного содержания. Сопоставление рис. 1 и 2 позволяет заключить, что

наиболее высокую термостойкость ПВХ обеспечивают стабилизаторы, мало изменяющие T_c полимера. Однако для образцов ПВХ близкого молекулярного веса, но различающихся методом синтеза, термостабилизирующий эффект одинаковых добавок оказывается различным (рис. 2, б). Поскольку ПВХ перерабатывают в многокомпонентных системах, интересно выяснить совместное влияние стабилизаторов и пластификаторов на T_c ПВХ. Опыты

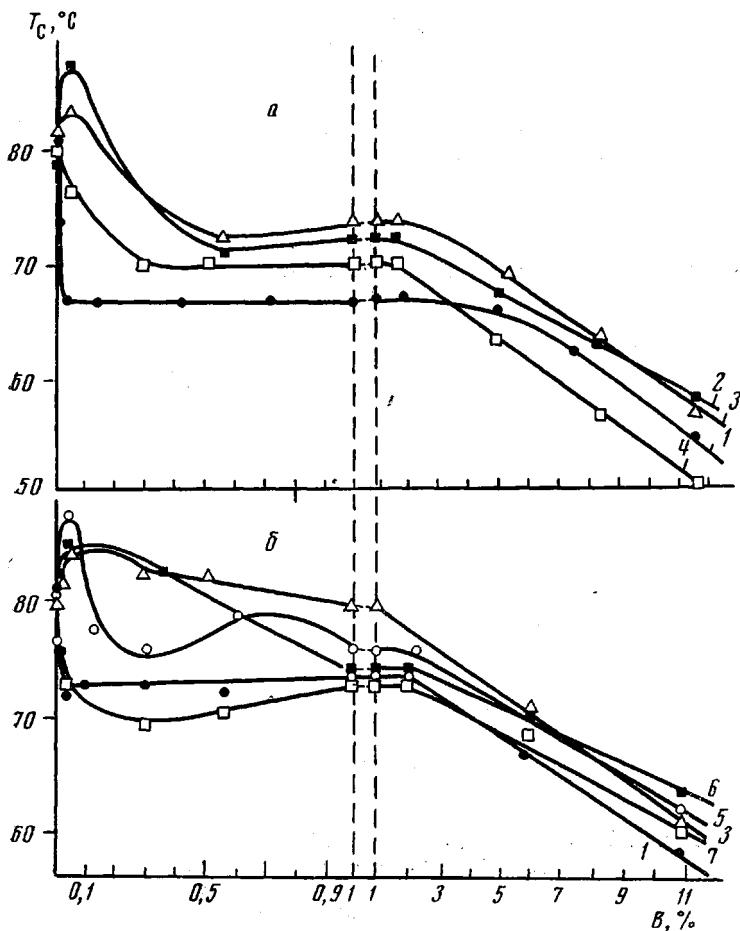


Рис. 3. Зависимость T_c смесей ПВХ от объемной концентрации пластификатора (B) для смесей с дизооктилфталатом (а) и трикрезилфосфатом (б):

1 — ПВХ без стабилизатора; 2 — 1% стеарата кальция; 3 — 1% щелочного карбоната свинца; 4 — 1% щелочного карбоната свинца при обратном порядке добавления компонент; 5 — 1% ЕКС; 6 — 1% стеарата свинца; 7 — 1% ЕКС при обратном порядке добавления компонент

показали, что при добавлении пластификатора к ПВХ, содержащему стабилизатор, T_c изменяется иначе, чем в случае, когда полимер не содержит стабилизатора. На рис. 3 показано изменение T_c ПВХ в зависимости от концентрации пластификаторов при содержании стабилизаторов в количестве 1%. Для сравнения приведено изменение T_c смесей, состоящих только из полимера и пластификатора. Как видно, в отсутствие стабилизаторов T_c понижается уже при концентрации 0,03% пластификатора: для трикремилфосфата — на 9,4 и для дизооктилфталата — на 15,4°. В присутствии стабилизатора, однако, она остается более высокой. Кроме этого, при добавлении пластификатора к полимеру, содержащему стабилизатор, T_c проходит через ярко выраженный максимум (рис. 3). Этот эффект вызван

Таблица 2

Свойства органических стабилизаторов

Основные показатели	Эпоксидированные соевые масла (ЭСМ) с содержанием эпоксидного кислорода, %				2-Гидрокси-4-метокси-бензофенон
	9,76	8	7,68	4,48	
d_{25° , g/cm^3	0,99—0,991	0,97—0,99	0,99	1,324	—
η_{25° , спуазы	480—550	200—600	600	—	—
Т. воспламенения, $^\circ\text{C}$	300	300	370	350	Т. пл. 60 ± 2
n_D^2	1,4710	1,4690—1,4700	1,470	1,450	—

уплотнением структуры ПВХ, так как изменение удельного веса тоже проходит через максимум (рис. 4). Если же к полимеру сначала добавить 0,03% пластификатора, а потом стабилизатор, то T_c понижается более заметно — на 11° в случае дизооктилфталата и основного карбоната свинца

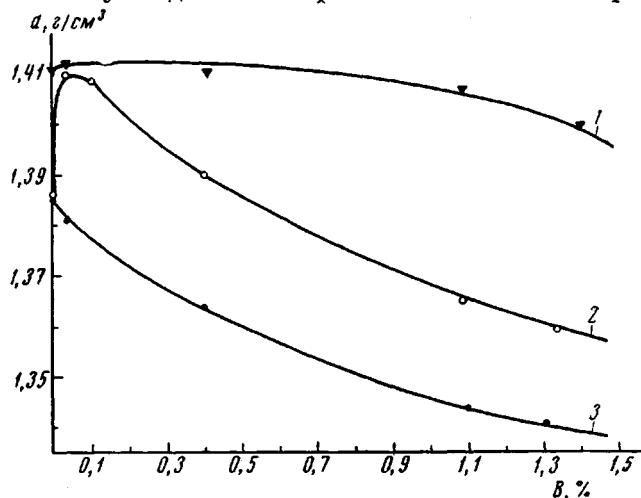


Рис. 4. Изменение удельного веса ПВХ в зависимости от содержания пластификатора (B):

1 — 1% щелочного карбоната свинца и дизооктилфталат; 2 — БКС и трикрезилфосфат; 3 — БКС и трикрезилфосфат при обратном порядке добавления компонент

и на 8° для трикрезилфосфата со стабилизатором БКС. При указанном порядке введения компонентов наблюдается и понижение удельного веса смесей.

Аналогичные результаты получаем для смесей ПВХ с другими стабилизаторами и пластификаторами.

Выводы

1. Неорганические и металлоорганические стабилизаторы понижают температуру стеклования T_c поливинилхлорида (ПВХ) до характерной для каждого стабилизатора величины, что соответствует их межструктурному распределению.

2. Понижение T_c ПВХ при добавлении эпоксидных стабилизаторов зависит от вида и количества стабилизатора; при содержании стабилизатора от 1 до 5—6% T_c практически не изменяется, а затем равномерно понижается, что объясняется межструктурным и межмолекулярным распределением стабилизаторов.

3. При одновременном содержании стабилизаторов и пластификаторов T_g изменяется более сложным способом с появлением максимума, что соответствует изменению удельного веса вследствие уплотнения структуры.

Высший химико-технологический
институт
София

Поступила в редакцию
15 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
2. И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 6, 427, 1964.
3. М. В. Волькенштейн, Успехи физ. н., 67, 131, 1959.
4. В. А. Каргин, Н. А. Плато, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 654, 1964.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
6. Получение и свойства поливинилхлорида, под ред. Е. Н. Зильбермана, изд-во «Химия», 1968, стр. 282.
7. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 208.
8. А. А. Берлин, Д. М. Яновский, З. В. Попова, Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Е. Неймана, изд-во «Наука», 1964, стр. 146.
9. F. Chevassus, R. Broutelles, The Stabilization of Polyvinyl Chloride, London, 1963.
10. В. П. Лебедев, Л. Е. Дерлюкова, И. Н. Разинская, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 7, 333, 1965.
11. Д. Н. Борт, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, Л. Н. Видяйкина, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 160, 423, 1965.
12. М. А. Натов, Т. С. Ганчева, Высокомолек. соед., A12, 273, 1970.
13. М. А. Натов, Т. С. Ганчева, Год. ВХТИ, София, 1969, том XV, кн. 1, 1968, стр. 281.
14. Ф. Фриц, Основные растворители и пластификаторы, изд-во «Техника», София, 1960, стр. 257, 269.
15. М. А. Натов, T. S. Gantscheva, E. Kovaceva, Plaste und Kautschuk, 4, 263, 1970.
16. Е. С. Хорошая, Г. И. Ковригина, В. И. Алексеенко, Пласт. массы, 1961, № 10, 60.
17. В. А. Баландина, Д. Б. Гуревич, М. С. Клещева и др., Анализ полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1967, стр. 242, 244.
18. М. Михайлов, М. Натов, Руководство и практика по химии и технологии пластмасс, изд-во «Техника», 1963, стр. 98.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF STABILIZERS ON THE GLASS-TRANSITION TEMPERATURE OF POLY(VINYL CHLORIDE)

M. A. Natov, T. S. Ganchera

Summary

It has been found that inorganic and metal-containing stabilizers lower the glass-transition temperature T_g to a value peculiar to each stabilizer and corresponding to its interstructural distribution in polymer. The epoxide stabilizers change T_g depending on their kind and amount. At their content in polymer from 1 to 5–6%, T_g is almost constant, decreasing uniformly with increasing content. This fact can be accounted for by the interstructural and intermolecular distribution of the stabilizer. In the case of simultaneous action of stabilizers and plasticizers, T_g changes in a more complex manner, with appearance of a maximum. This corresponds to a change in specific gravity, which testifies to compaction of polymer structure.