

УДК 541.64:678.743

**ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО И НЕПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

T. С. Ганчева, М. А. Натов

Известно, что возможны два основных механизма взаимного распределения в системах полимер — низкомолекулярное вещество: молекулярный и структурный [1—3].

Особенным является случай системы полимер — твердый наполнитель. Обычно на поверхности частиц наполнителя образуются полимолекулярные полимерные слои [4].

При небольших силах адгезионного взаимодействия между полимером и наполнителем в полимерных слоях на поверхности частиц наполнителя протекают релаксационные процессы, вследствие чего система приходит в равновесное состояние. При большом взаимодействии релаксация в полимерных слоях затруднена и возникают напряжения, а система остается в неравновесном состоянии [4]. Изменения, имеющие место в таких системах, могут быть оценены как по характеру деформируемости материала, так и по изменениям температурных переходов полимера [4—6]. В то же время указанные свойства также имеют релаксационную природу.

Повышение температуры стеклования T_g и температуры течения T_t свидетельствует о повышении взаимодействия в системе полимер — наполнитель, а их понижение характеризует уменьшение такого взаимодействия [7—13].

Известен факт [4], что для пластифицированных наполненных полимеров пластифицирующий эффект выше, чем эффект ненаполненных полимеров, из-за влияния пластификатора на величины взаимодействия полимера с наполнителем. В большинстве случаев, однако, исследования проводили на многокомпонентных полимерных системах, причем не уточняли взаимное влияние отдельных компонентов системы.

Поэтому представляло интерес выяснение как индивидуального действия небольших количеств наполнителей на термомеханические свойства поливинилхлорида (ПВХ), так и их действие в комбинации со стабилизаторами и пластификаторами.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на эмульсионном отечественном ПВХ марки ГН с молекулярным весом $\sim 104\,000$, удельным весом $1,38 \text{ г}/\text{см}^3$, содержанием эмульгатора — 3,4%, сульфатной золы — 1,04% и летучих веществ — 0,2%.

В качестве пластификатора был использован диизооктилфталат со следующими свойствами: удельным весом $0,984 \text{ г}/\text{см}^3$, показателем преломления $1,487$ — $1,488$ при 20° , с точкой воспламенения 193° .

В качестве стабилизаторов были использованы: основной карбонат свинца $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ с удельным весом $6,4 \text{ г}/\text{см}^3$, окисленное соевое масло Р-206 с содержанием окисленного кислорода 9,76%, удельным весом $0,99 \text{ г}/\text{см}^3$, вязкостью при 20° , равной 480—550, показателем преломления 1,471.

В качестве наполнителей были использованы следующие вещества.

Наполнители	CaCO_3	TiO_2	Сажа ПМ-70	Сажа Тем-15
Удельный вес, $\text{г}/\text{см}^3$	2,6	1,80	1,80	1,82
Насыпной вес, $\text{см}^3/\text{г}$	0,35	—	0,450	0,550
Масляное число, г льняного масла на 100 г наполнителя	35,4	17,26	95—105	85—100
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	15—18	—	89	94

Для удаления эмульгатора и других примесей ПВХ многократно промывали горячей водой и этанолом. Пластификатор, стабилизаторы и наполнители вводили в виде эфирных растворов или суспензий. Эфир удаляли испарением до постоянного веса в сушильном шкафу при $60^\circ/4 \text{ мм}$, а смесь обрабатывали в фарфоровой шаровой мельнице в течение 4 час. Стабилизаторы прибавляли в концентрации 2%. Смеси с

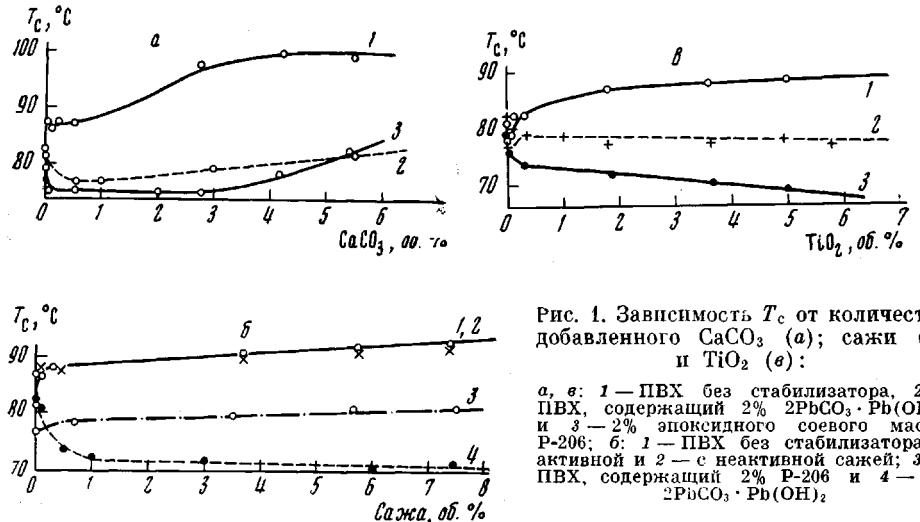


Рис. 1. Зависимость T_c от количества добавленного CaCO_3 (а); сажи (б) и TiO_2 (в):

а, в: 1 — ПВХ без стабилизатора, 2 — ПВХ, содержащий 2% $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ и 3 — 2% эпоксидного соевого масла Р-206; б — ПВХ без стабилизатора с активной и 2 — с неактивной сажей; 3 — ПВХ, содержащий 2% Р-206 и 4 — 2% $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$

пластификаторами нагревали при 80° в течение 1 часа. Из них прессовали образцы диаметром 10 мм и высотой 4 мм (вес 0,45 г).

Прессование проводили при оптимальном режиме [14]: давление $245 \cdot 10^2 \text{ кГ}/\text{м}^2$, температура 145° , время прессования — 15 мин. (10 мин. предпрессование и 5 мин. самопрессование под давлением). Некоторые смеси подвергали вальцеванию при 130° в течение 5 мин. с последующим прессованием. Образцы подвергали отжигу в течение 6 час. при 120° и охлаждению до 20° со скоростью 2 град/мин.

Удельный вес определяли по методике, описанной в [15]. Поглощаемость пластификатора полимером проверяли снятием термомеханических кривых смесей, которые нагревали соответственно в течение 1 и 36 час. при 80° . Совпадение кривых свидетельствовало о полном поглощении пластификатора полимером в условиях выбранного режима.

Термомеханические исследования проводили на динамометрических весах с повышенной чувствительностью [16], при нагрузке образцов $50 \text{ Г}/\text{м}^2$ и при скорости повышения температуры 1 град/мин. Температуры регулировали программирующим устройством. Деформацию измеряли через 10 сек. после наложения нагрузки, последовательно при различных температурах. T_c определяли как среднюю величину температурного интервала, в котором полимер из стеклообразного состояния переходит в высокоэластическое. Средняя квадратичная ошибка при определении T_c для пяти последовательных измерений не превышала $\pm 0,8\text{--}1,3^\circ$.

Обсуждение результатов

Термомеханические исследования двухкомпонентных систем полимер — наполнитель (рис. 1) показали, что в согласии с данными, приведенными в [4], во всех случаях добавления наполнителя к полимеру в количестве более 1,0 об. %, T_c повышается.

Появление минимума при добавлении незначительных количеств TiO_2 , по всей вероятности, связано с повышением подвижности вторичных

структурных образований вследствие нарушенного контакта между ними. С увеличением содержания наполнителя в полимере число сорбированных поверхностью групп нарастает, при этом возникают дополнительные физические связи в системе полимер — наполнитель, и T_c повышается.

При наличии в смеси стабилизатора уменьшаются межмолекулярные силы взаимодействия на границе полимер — наполнитель, вследствие чего повышается подвижность звеньев и понижается T_c . Для смесей, содержащих CaCO_3 и TiO_2 , это понижение больше при добавлении эпоксидного стабилизатора Р-206, а для смесей с сажей — при добавлении основного карбоната свинца (рис. 1, б, кривая 4). Это связано, по-видимому, со специфическим влиянием стабилизатора на границе раздела полимер — наполнитель.

Как видно из рис. 2, при введении в ПВХ активной сажи характер термомеханических кривых существенно изменяется. Такие же изменения в характере термомеханических кривых наблюдаются и при добавлении TiO_2 .

Наполнители повышают удельный вес смесей. Как видно из рис. 3, больше всего удельный вес повышается при добавлении TiO_2 и CaCO_3 и менее — при введении в ПВХ активной сажи.

Ввиду того, что пластификатор увеличивает подвижность надмолекулярных образований, интересно было сопоставить влияние наполнителей на T_c ПВХ, содержащего и не содержащего пластификатор. Для этой цели были исследованы смеси с 0,03, 10 и 20 об. % пластификатора и с последующим введением в смесь различных количеств наполнителей.

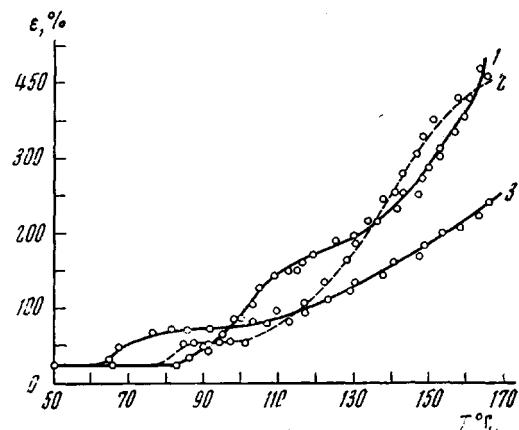


Рис. 2. Термомеханические кривые ПВХ без наполнителя (1); ПВХ, содержащего 0,1 (2) и 7,4 об. % активной сажи (3)

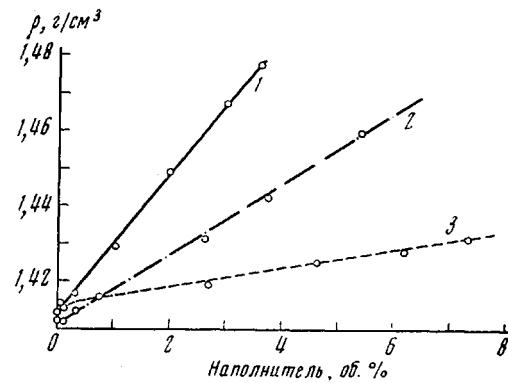


Рис. 3. Изменение плотности смесей ПВХ от содержания TiO_2 (1); CaCO_3 (2) и активной сажи (3)

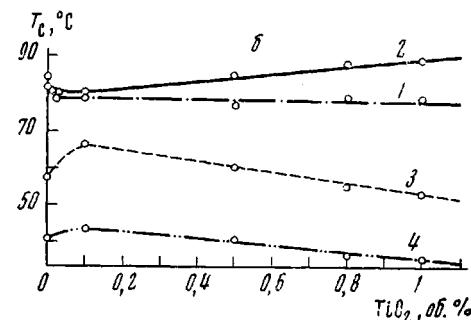
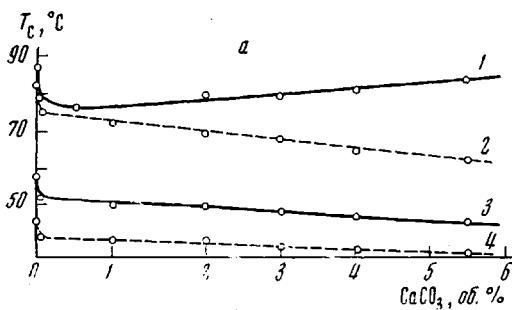


Рис. 4. Зависимость T_c от содержания CaCO_3 (а) и TiO_2 (б) для ПВХ без пластификатора (1); ПВХ, содержащего 0,03 (2), 10 (3) и 20% диизооктилфталата (4)

Как видно из рис. 4, при содержании в смеси 0,03 об. % дизооктилфталата введение 5,4 об. % CaCO_3 понижает T_c более чем на 20° . В смеси с большей концентрацией пластификатора наполнитель понижает T_c в меньшей степени. Так, при содержании 10% дизооктилфталата введение 5,4 об. % CaCO_3 понижает T_c на 10° , а при содержании 20% дизооктилфталата — только на 5° (рис. 4, a).

Значительное понижение температуры стеклования полимера в результате наполнения при структурной пластификации (при содержании пластификатора до 1%) [16] вызывается нарушением межфазовых связей на поверхности полимер — наполнитель вследствие взаимодействия пластификатора с полярными группами полимера на поверхности надмолекулярных образований.

Несколько иное влияние TiO_2 на T_c можно объяснить его структурирующим действием.

Полученные результаты показывают, что влияние наполнителя на пластифицирующий эффект зависит от характера распределения пластификаторов в полимере и, может быть, от последовательности введения компонентов. Для того чтобы проверить это предположение, были проведены исследования термомеханических свойств ПВХ, к которому ранее добавляли CaCO_3 (0,05 и 5,4 об. %), а затем разные количества дизооктилфталата.

Как видно из рис. 5, при добавлении одинакового небольшого количества пластификатора к смесям, не содержащим и содержащим наполнитель, T_c изменяется различно. Наиболее сильно она понижается в смесях, содержащих 5,4 об. % CaCO_3 , при введении 0,03 об. % пластификатора. При молекулярном распределении пластификатора разница в T_c смесей, содержащих и не содержащих наполнители, незначительная.

Выводы

1. При совместном действии стабилизаторов и наполнителей изменяется характер термомеханических кривых, причем понижается температура стеклования поливинилхлорида и повышается удельный вес смесей.

2. Наиболее сильно наполнение понижает температуру стеклования при количествах пластификатора, необходимых для структурной пластификации.

3. Последовательность, с которой добавляются компоненты, оказывает влияние на пластифицирующий эффект. Более высокий пластифицирующий эффект получается при следующей последовательности: стабилизатор — пластификатор — наполнитель.

Высший химико-технологический
институт
София

Поступила в редакцию
1 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967, стр. 167.
2. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
3. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, А. И. Ананьева, Докл. АН СССР, 35, 357, 1960.
4. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 123, 112.
5. В. С. Горшков, Л. Г. Грязлева, Р. Г. Крилова, Т. А. Хмелевская, Труды ВНИИ новых строительных материалов, вып. 15, 1967, 23, 7.
6. Ю. С. Липатов, Сб. Адгезия полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 45.
7. Г. М. Шапиро, В. С. Горшков, Пласт. массы, 1968, № 11, 10.
8. В. П. Соломко, А. И. Усков, Технол. легкой пром-сти, 3, 23, 1963.
9. С. А. Шрейнер, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., 22, 407, 1960.
10. С. А. Шрейнер, П. И. Зубов, Докл. АН СССР, 124, 1102, 1959.
11. П. И. Зубов, Л. Н. Сухарева, Ю. Н. Смирнова, Докл. АН СССР, 180, 359, 1968.
12. F. Müller, Kolloid. Z., 95, 136, 1941.
13. Ю. С. Липатов, Plast. Inst. Trans. and Ind., 34, 83, 1966.
14. М. А. Натов, Т. С. Ганчева, Годишник по ВХТИ, в. XV, 1968, р. 282.
15. Е. С. Хорошая, Г. И. Ковригина, В. И. Алексеенко, Пласт. массы, 1961, 10.
16. М. А. Натов, Т. С. Ганчева, Высокомолек. соед., A12, 273, 1970.

EFFECT OF THE FILLER ON SOME PROPERTIES OF PLASTICIZED AND NONPLASTICIZED POLY(VINYL CHLORIDE)

T. S. Gancheva, M. A. Natov

Summary

The change in the thermomechanical properties of poly(vinyl chloride) depending on the calcium carbonate and titanium dioxide content has been studied. It has been found that in the two-component system polymer-filler the glass transition temperature (T_g) increases. In the presence of a stabilizer in the mixture, fillers decrease T_g of poly(vinyl chloride) and increase the specific weight. At the plasticizer content corresponding to the interstructural distribution mechanism T_g of the mixtures polymer-plasticizer-filler decreases most appreciably. In the case of intermolecular distribution the plasticizing effect of filled polymer does not differ from that of unfilled one. The sequence in which components are added affect the plasticizing action, which is greatest when the mixture stabilizer-plasticizer-filler is added to polymer.
