

УДК 541.64:539.2:678(743+41)

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОВМЕЩЕННЫХ СИСТЕМ
НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
И КАУЧУКОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

*Р. С. Киселева, Х. Г. Миндияров, В. С. Ионкин,
Э. Ф. Губанов, Г. Г. Ушакова, Ф. А. Голикова,
Ю. В. Зеленев, В. А. Воскресенский*

Работа посвящена изучению пластифицирующего действия на поливинилхлорид (ПВХ) различных каучукоподобных полимеров (фторкаучуки СКФ-26 и СКФ-32, бутилкаучук, сополимер винилиденхлорида с бутадиеном ДВХБ-70, уретановые каучуки СКУ-8 и СКУ-ПФ и бутадиеннитрильные каучуки СКН-40 и СКН-26).

Совмещение каучуков с суспензионным ПВХ-70 проводили на трениемных вальцах при 150—155° до получения однородных пленок толщиной 0,15 мм. Методика термомеханических, стандартных механических и реологических измерений описана ранее в [1]. Спектры ЯМР снимали на спектрометре широких линий конструкции

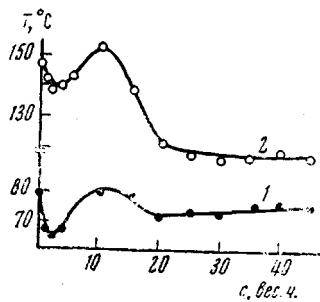


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость T_c (1) и T_t (2) от концентрации каучука СКУ-8 в композиции с ПВХ

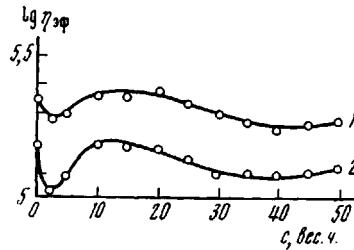


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость логарифма вязкости от количества введенных каучуков СКФ-32 (1) и СКФ-26 (2) при 180° и скорости сдвига $\gamma = 10^{-1}$

ЦЛА при частоте 16,3 Мгц, в интервале температур — 80—100°. Время спин-решеточной релаксации T_1 измеряли на спектрометре «спин-эхо» с резонансной частотой 22,4 Мгц от —100 до 200° нулевым методом Карра — Парселла [2].

Температуру разложения $T_{разл}$ определяли из кривых ДТА, которые снимали на пиrometerе ФРУ-64 при скорости нагрева 4 град/мин. Навеска вещества 0,2 г, эталон — Al_2O_3 .

На рис. 1 приведены зависимости температур стеклования T_c и текучести T_t (определенные термомеханическим методом) от концентрации введенного в композицию уретанового каучука СКУ-8. Подобные зависимости получены также в случае введения в ПВХ каучуков СКФ-26 [1], СКФ-32 и ДВХБ-70.

Как видно из рисунка, при малых концентрациях каучука наблюдается смешение T_c и T_t в область низких температур. Этот факт объясняет-

ся тем, что в области малых концентраций уретановые каучуки являются межструктурными пластификаторами [2] и играют роль поверхностноактивного вещества, адсорбирующегося на поверхности раздела надмолекулярных образований в ПВХ. Образующиеся прослойки пластификатора, очевидно, играют роль граничной смазки [3, 4], разрушая имеющиеся межструктурные связи, что облегчает взаимное перемещение надмолекулярных структур и приводит тем самым к снижению T_c и T_t . При увеличении количества каучука до 10 вес. ч. (на 100 вес. ч. ПВХ), по-видимому, происходит некоторое упорядочение структуры в ПВХ, приводящее в условиях вальцевания к возрастанию его T_c и T_t (рис. 2). Дальнейшее увеличение его содержания (до 20 вес. ч.) приводит к значительному снижению T_c и T_t композиции, что можно объяснить разрушением надмолекулярной структуры в условиях вальцевания. В этом случае каучук выступает как обычный пластификатор ПВХ, увеличивая подвижность его макромолекул.

Несколько иная картина наблюдается в случае СКУ-ПФ и бутилкаучука (рис. 3). Как известно, СКУ-ПФ менее полярен, чем СКУ-8, поэтому он хуже совместим с ПВХ. Вследствие этого уменьшение T_c и T_t наступает при более низких концентрациях, а повторного снижения T_c практически не наблюдается. В этом случае при концентрации каучука выше 20 вес. ч., очевидно, происходит постепенное микрорасслоение системы, о чем свидетельствует появление на термомеханической кривой второй температуры стеклования T_{c^1} . Зависимость T_{c^1} от концентрации каучука указывает, однако, на то, что полного расслоения системы не наступает. На границе раздела, вероятно, образуется переходный слой, состоящий из перемешанных сегментов ПВХ и СКУ-ПФ. Согласно работам Догадкина [5], такой переходный слой может составлять до 30 об.% всей композиции. С увеличением количества каучука его доля в переходном слое возрастает, что и приводит к снижению T_{c^1} .

Бутилкаучук, будучи практически неполярным, очень плохо совместим с ПВХ. При малых концентрациях он не может играть роль даже межструктурного пластификатора, что приводит к неизменности величин T_c и T_t . Незначительное повышение T_c при увеличении концентрации бутилкаучука (до 20 вес. ч.) объясняется тем, что в условиях вальцевания пластификатор может приводить к некоторой ориентации надмолекулярных структур друг относительно друга. Дальнейшее увеличение количества бутилкаучука (больше 15 вес. ч.) приводит к нарушению связей между структурами ПВХ и к небольшому уменьшению T_c .

Характер концентрационных зависимостей прочности σ_p и относительного удлинения при разрыве $\Delta l/l$ зависит от химической природы каучука.

Для фторкаучуков (рис. 4, а) наблюдается небольшое увеличение σ_p при малых концентрациях и ее заметное уменьшение в дальнейшем, величина σ_p уменьшается с увеличением доли каучука в композиции. В случае менее полярных и более гибких каучуков, таких как СКУ-8 и ДВХБ-70, в области малых концентраций наблюдаются небольшие изменения величины σ_p и резкое возрастание $\Delta l/l$ (рис. 4, б).

Таким образом, существует область концентраций каучуков, в которой композиции обладают наименьшими значениями T_c и T_t и, в то же время максимальными значениями прочности и относительного удлинения.

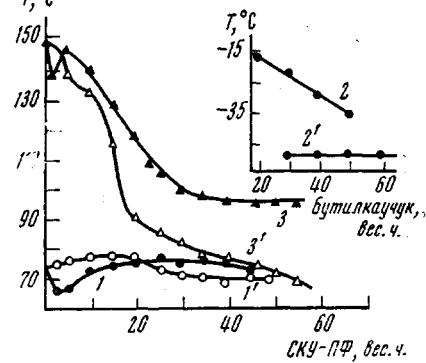


Рис. 3. Зависимость T_c (1, 1'), T_{c^1} (2, 2') и T_t (3, 3') для систем ПВХ — СКУ — ПФ (1—3) и ПВХ — бутилкаучук (1' — 3') от состава смесей

ния. В случае бутилкаучука (рис. 4, б) наблюдается резкое уменьшение прочности композиции уже при малых концентрациях. Величина $\Delta l/l$ снижается еще более резко. Все эти зависимости, по-видимому, можно объяснить в рамках теории межпачечной пластификации с учетом взаимодействия каучуков с ПВХ.

Весьма интересным фактом является зависимость $T_{разл}$ ПВХ от концентрации введенного каучука (рис. 5).

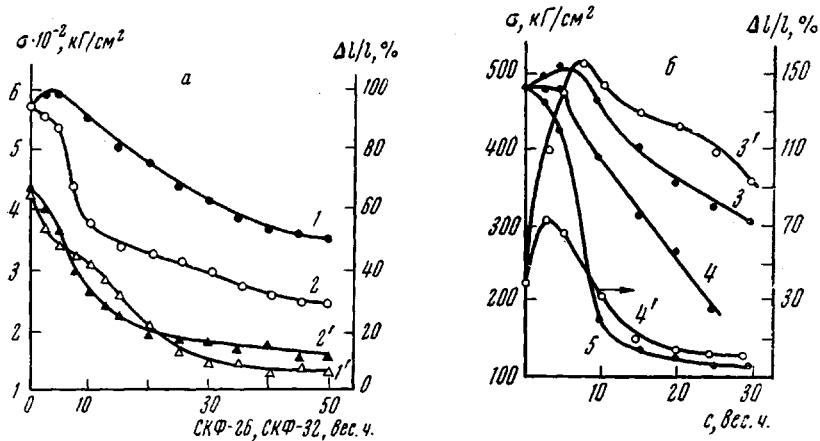


Рис. 4. Зависимость прочности (1–5) и относительного удлинения ($1'$ – $4'$) от содержания каучукоподобных полимеров для систем
а: 1, $1'$ – ПВХ – СКФ-32 и 2, $2'$ – ПВХ – СКФ-26; б: 3, $3'$ – ПВХ – СКУ-28;
4, $4'$ – ПВХ – ДВБХ-70 и 5 – ПВХ – бутилкаучук

Большинство исследуемых каучуков обладает большей термостабильностью, чем ПВХ. В этом случае $T_{разл}$ ПВХ зависит от концентрации введенного каучука, причем характер этой зависимости полностью коррелирует с изменением T_c .

Так, $T_{разл}$ ПВХ резко повышается при введении небольших количеств фторкаучуков, т. е. в области межструктурной пластификации. В области концентраций, где происходит частичное разрушение надмолекулярных структур и соответствующее возрастание T_c , $T_{разл}$ уменьшается. В дальнейшем $T_{разл}$ снова возрастает. В случае бутилкаучука падения $T_{разл}$ не наблюдается. Все изложенное выше позволяет предположить, что термораспад ПВХ начинается с поверхности надмолекулярных структур в результате адсорбции ими различных примесей и молекул кислорода как в процессе синтеза, так и в процессе вальцевания. Возможность блокировки поверхности надмолекулярных структур малыми количествами пластификатора приводит к резкому повышению $T_{разл}$. В области, где происходит частичный распад надмолекулярных структур, $T_{разл}$ снижается в связи

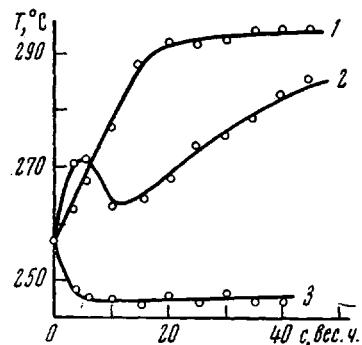


Рис. 5. Зависимость $T_{разл}$ от состава композиции для систем ПВХ – бутилкаучук (1), ПВХ – СКФ-26 (2) и ПВХ – СКУ-8 (3)

с резким возрастанием их поверхности. В случае бутилкаучука падения $T_{разл}$ не наблюдается, так как отсутствует распад надмолекулярных структур (рис. 3). В дальнейшем $T_{разл}$ снова возрастает, что, по-видимому, объясняется суммарным эффектом разложения обоих компонентов. Исключение составляет только СКУ-8, термораспад которого начинается раньше, чем термораспад ПВХ. Таким образом, по температурам распада ПВХ

можно косвенно судить о характере взаимодействия отдельных компонентов совмещенных систем.

Проведенные эксперименты показали сложную зависимость изученных нами параметров от концентрации введенных каучуков, причем для каждого каучука существует определенная концентрация, при которой свойства совмещенной системы являются оптимальными.

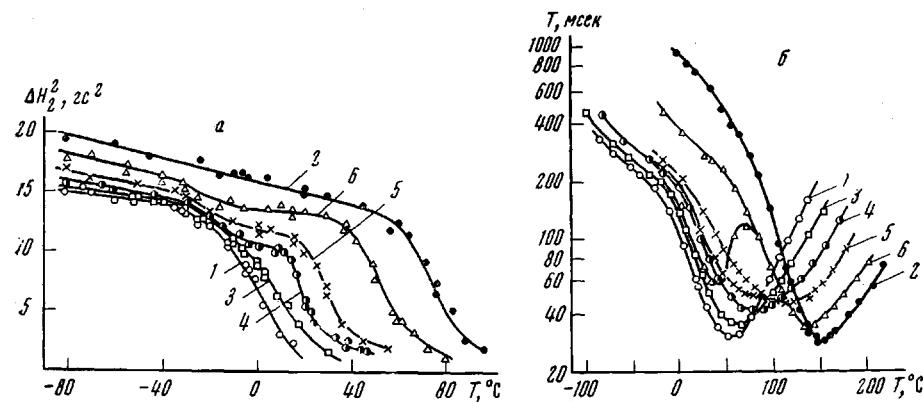


Рис. 6. Температурная зависимость второго момента (а) и времени спин-решеточной релаксации (б) для СКН-40 (1), ПВХ (2); для систем СКН-40 — ПВХ при их соотношениях 7 : 3 (3), 1 : 1 (4); 3 : 7 (5) и 1 : 9 вес. ч. (6)

Таким образом, полученные результаты могут быть с успехом интерпретированы с точки зрения межструктурной пластификации ПВХ каучуками, при которой совмещение происходит на уровне структурных элементов.

Смеси ПВХ с каучуками СКН-40 и СКН-26 были изучены методами ЯМР. Форма линий сигнала ЯМР, температурные зависимости полуширин и второго момента спектров, а также времени спин-решеточной релаксации позволили получить ценную информацию о взаимодействии компонентов и особенностях молекулярных движений в смесях ПВХ с каучуками СКН-40 и СКН-26. Оказалось, что форма спектров ЯМР существенно меняется от образца к образцу, постепенно переходя от простой (однокомпонентной) к сложной форме, состоящей из узкой и широкой компонент. Спектр ЯМР, соответствующий соотношению компонентов 1 : 1, также сложен, однако узкая и широкая компоненты в этом случае четко не разрешаются. Сложная форма спектров ЯМР образцов с соотношением компонентов 1 : 1, 3 : 7 и 1 : 9 указывает на гетерогенность соответствующих смесей. Однако из этого факта нельзя делать вывод о несовместности компонентов при указанных соотношениях.

Сравнение спектров механической смеси, полученной путем простого перемешивания при комнатной температуре равных количеств ПВХ и СКН-40 (в соотношении 1 : 1), и смеси, полученной горячим вальцеванием с таким же соотношением компонентов (1 : 1), показывает резкое их отличие, которое свидетельствует о наличии сильного взаимодействия между компонентами смеси [6].

Следовательно, анализ формы спектров ЯМР уже позволяет установить существование сильного взаимодействия компонентов друг с другом, однако при этом мы еще не получаем окончательного ответа на вопрос о совместности этих полимеров. Поэтому были сняты спектры ЯМР исследуемых композиций при различных температурах и построены температурные зависимости второго момента спектров ЯМР (рис. 6, а). Для исходных полимеров (СКН-40 и ПВХ) в исследованной области температур метод ЯМР широких линий дает только один переход, проявляющийся в области их стеклования [7, 8]. На кривой 3, соответствующей соотно-

шению компонентов 7 : 3, также имеется один переход, в то время как для других концентраций (кривые 4—6) отчетливо проявляются два перехода. Это указывает на то, что смесь ПВХ с СКН-40 при соотношениях компонентов 1 : 1, 3 : 7, 1 : 9 — гетерогенная, а при соотношении 7 : 3 — гомогенная.

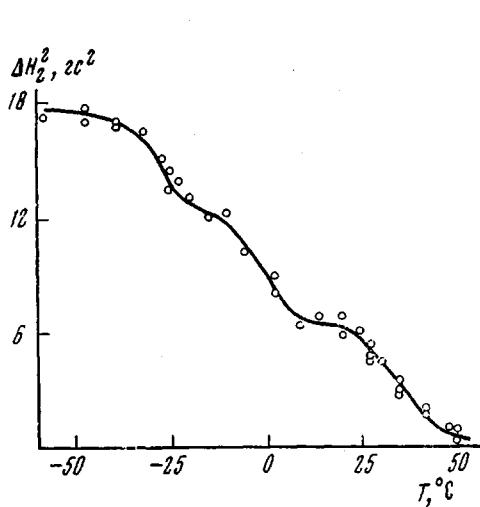


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость второго момента спектров ЯМР смесей ПВХ — СКН-26 при соотношении компонентов 1 : 1 от температуры

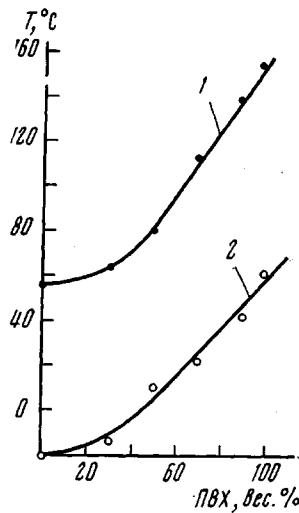


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость температуры проявления главной области релаксации от концентрации для композиции СКН-40 — ПВХ по данным импульсного метода ЯМР (1) и по данным метода широких линий ЯМР (2)

С целью получения дополнительной информации о молекулярной подвижности в исследуемых композициях были измерены времена спин-решеточной релаксации T_1 . На рис. 6, б представлены температурные зависимости T_1 для тех же самых композиций, о которых говорилось выше. Смесь ПВХ — СКН-40 при содержании 70 вес. % каучука и 30 вес. % ПВХ, так же как и чистые СКН-40 и ПВХ, характеризуется лишь одной областью релаксации, обусловленной сегментальной подвижностью, что указывает на гомогенность данной композиции. Для смесей с содержанием компонентов 3 : 7 и 1 : 9 характерно наличие двух времен T_1 , что также свидетельствует о гетерогенности данных композиций. Что касается смеси с соотношением компонентов 1 : 1, то для нее характерен широкий несимметричный минимум T_1 . Это, очевидно, связано с наложением двух минимумов, соответствующих двум разным временам T_1 .

Таким образом, данные, полученные из анализа формы спектров ЯМР, температурных зависимостей второго момента спектров ЯМР и времени T_1 , которые полностью коррелируют друг с другом, приводят к выводу, что исследованные смеси могут быть как гомогенными, так и гетерогенными. Однако наличие сильного взаимодействия между компонентами и смещение температур переходов в зависимости от концентрации смесей не позволяют отнести эти системы к несовместимым. Отсюда можно сделать вывод о том, что примерно до 50 вес. % ПВХ полностью растворяется в каучуке СКН-40, образуя однофазную систему, имеющую одну температуру стеклования. При содержании ПВХ 50 вес. % и более смеси характеризуются двумя переходами. Однако существование сильного взаимодействия компонентов друг с другом, а также смещение температур переходов в зависимости от их содержания указывает на то, что и при этих концентрациях имеет место частичное растворение ПВХ в СКН-40;

полному взаиморастворению этих полимеров, по-видимому, препятствует их структурирование при вальцевании, что обнаружено в [9]. Оказалось, что композиции, полученные вальцеванием, не растворяются в тетрагидрофуране.

Нами была исследована также система ПВХ — СКН-26 при соотношении компонентов 1 : 1. На температурной зависимости второго момента спектра ЯМР (рис. 7) проявляются три области перехода. Этот чрезвычайно интересный факт можно объяснить, исходя из представления о существовании переходного слоя, возникающего на границе раздела между компонентами [10]. Однако этот случай требует еще дополнительного исследования.

Концентрационная зависимость высокотемпературного перехода (рис. 8) имеет тот же вид, что и по данным исследования механических потерь [6]. Этот переход, очевидно, связан с процессами сегментального движения в ПВХ, пластифицированном каучуком СКН-40, а низкотемпературный переход, который практически не изменяет своего положения, можно связать с подвижностью в микрообластях, включающих в себя в основном бутадиеновые группировки, нерастворимые в ПВХ, в отличие от микрообластей, состоящих в основном из акрилонитрильных группировок.

Выводы

1. Методами термомеханических, реологических, стандартных механических измерений и ЯМР исследованы совмещенные системы на основе суспензионного поливинилхлорида (ПВХ) и синтетических каучуков различной химической природы. Полученные результаты объясняются с точки зрения современных представлений о структуре полимеров и механизме пластификации.

2. Показано, что для каждого каучука существует область концентраций, при которых у исследованных композиций наблюдаются экстремальные значения механических и термических свойств.

3. Методами ЯМР широких линий и спинового эха показано, что смеси ПВХ с каучуками СКН-40 в зависимости от соотношения компонентов могут быть как гомогенными, так и гетерогенными. Для смеси ПВХ с СКН-26 обнаружена промежуточная область перехода, которая, по-видимому, связана с существованием переходного слоя между компонентами.

Казанский инженерно-строительный
институт

Московский государственный
педагогический институт им. В. И. Ленина
Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова АН СССР
Казанский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
синтетического каучука

Поступила в редакцию
12 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Киселева, Р. Г. Тимергалиев, Э. Ф. Губанов, В. С. Ионкин, Ю. В. Зеленев, В. А. Воскресенский, Высокомолек. соед., Б13, 408, 1971.
2. Н. У. Сагг, Е. М. Риггелл, Phys. Revs, 94, 630, 1954.
3. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьева, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
4. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
5. Б. А. Догадкин, Каучук и резина, 1970, № 4, 38.
6. А. Б. Айвазов, Х. Г. Миддияров, Ю. В. Зеленев, Ю. Г. Оганесов, В. Г. Раевский, Высокомолек. соед. Б12, 10, 1970.
7. Ю. В. Зеленев, Диссертация, 1964.
8. А. Одайма, І. Сохта, J. Phys. Soc. Japan, 12, 272, 1957.
9. Ю. Г. Оганесов, Диссертация, 1970.
10. В. Н. Кулезнев, Б. А. Догадкин, В. Д. Клыкова, Коллоидн. ж., 30, 255, 1968.

**INVESTIGATION OF THE PHYSICAL PROPERTIES OF COMBINED
SYSTEMS BASED ON POLY(VINYL CHLORIDE) AND RUBBERS
OF DIFFERENT STRUCTURE**

*R. S. Kiseleva, Kh. G. Mindiyarov, V. S. Ionkin,
E. F. Gubanov, G. G. Ushakova, F. A. Golikova,
Yu. V. Zelenev, V. A. Voskresenskii*

S u m m a r y

The combined systems based on suspension poly(vinyl chloride) (PVC) and synthetic rubbers of different chemical nature have been studied by thermomechanical, rheological, standard mechanical measurements and N. M. R. analysis. The results obtained are explained in terms of modern concepts of the polymers structure and plasticization mechanism. For each rubber there exists a concentration range in which the compositions studied show extremal values of mechanical and thermal properties. It has been shown by the broad line N. M. R. analysis and the spin echo method that depending on the components ratio, the PVC mixtures with the rubber SKN-40 can be both homogeneous and heterogeneous. The mixture of PVC with SKN-26 shows an intermediate transition region, which seems to be due to the existence of a transition layer between the components.
