

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

1973

№ 1

УДК 541.64:539.2

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЫ КВАЗИСЕТЧАТОЙ СТРУКТУРЫ

Е. Б. Тростянская, О. Я. Михасенок, А. М. Пойманов

Ранее нами было высказано предположение о том, что в полиамиде, наполненном мелкодисперсным отверженным фенолформальдегидом, в пограничном слое возникает донорно-акцепторное взаимодействие, в результате которого полимер приобретает квазисетчатое строение и соответственно изменяются его свойства [1]. При малом содержании полимерного наполнителя уменьшается хладотекучесть под нагрузкой, повышаются показатели теплостойкости, прочности, жесткости. С увеличением жесткости макромолекул плотность их упаковки понижается [2], а следовательно, понижается плотность материала в целом. При формировании изделий из расплава физические связи в межфазных слоях распадаются, не ухудшая технологических свойств полиамида. Донорно-акцепторное взаимодействие между полимерами показано в работах [3]. В данной статье описываются аналогичные изменения свойств поливинилхлорида (ПВХ) под влиянием малых добавок полимерного наполнителя, функциональные группы которого создают донорно-акцепторное взаимодействие с ПВХ. Однако аморфная структура ПВХ исключает возможность изменения свойств в связи с изменением степени кристалличности и влияние наполнителя проявляется несколько иначе.

В экспериментальных исследованиях был использован ПВХ марки С-65 (МРТУ 6-01-9-65). В качестве наполнителей, способных создавать донорно-акцепторные связи с хлоратомами в звеньях ПВХ, мы выбрали полиакрилонитрил (ПАН), который распределяли в основном полимере смешиванием растворов в общем растворителе (метилпирролидоне) или сплавлением предварительно смешанных в шаровой мельнице порошков, и меламиноформальдегидный олигомер (МФО), вводимый в ПВХ в виде полностью отверженного порошка с диаметром частиц до 50 мк. Степень наполнения, приводимая в тексте и на рисунках, указана в об. %. Образцы для испытаний (за исключением пленок) были изготовлены литьем под давлением по следующим режимам: 1) температура материального цилиндра по зонам — 140, 180, 190°; 2) температура литьевой формы — 60°; 3) давление впрыска — 400 кГ/см²; 4) выдержка под давлением — 20 сек.; 5) общая выдержка — 0,25 мин. на 1 мм толщины.

Показатели прочности определяли на образцах и по методикам, отвечающим соответствующим ГОСТам. Модуль упругости измеряли при деформации сжатия на установке, позволяющей с помощью рычага дискретно создавать напряжения в образце до 100 кГ/см², меняя температуру. Для измерений использовали образцы диаметром 10 мм и длиной 15 мм, определяя их деформацию с помощью индикатора часового типа с точностью ±1 мк и ведя запись в координатах температура — деформация с точностью до ±10 мк. Временный модуль упругости Е снимали по методике, описанной в работе [4], при скорости повышения температуры 30 град/час и напряжении от 10 до 25 кГ/см². Время выдержки под нагрузкой — 3 мин.

Степень молекулярного взаимодействия определяли из расчета внутреннего давления по формуле [5]

$$p_{\text{внут}} = T\beta K - p,$$

где T — температура, °К; β — коэффициент теплового объемного расширения, град⁻¹; K — объемный модуль упругости; p — внешнее давление. Коэффициент теплового объемного расширения рассчитывали из значения коэффициента теплового линейного расширения α ($\beta = 3\alpha$), который определяли в дилатометре [4]. Расширение образца фиксировали с точностью ±2,5 мк, скорость подъема температуры —

5 град/час. Точку перегиба на кривой изменения длины образца от температуры рассматривали как температуру стеклования. Образец был изготовлен в виде полого цилиндра для более быстрого и равномерного его прогрева с диаметром $d_1 = 10$, $d_2 = 7$ мм и высотой $h = 25$ мм. Объемный модуль упругости измеряли на установке*, схема которой показана на рис. 1, с использованием образца диаметром 5 мм и длиной 27,5 мм с допусками, обеспечивающими скользящую посадку в измеритель-

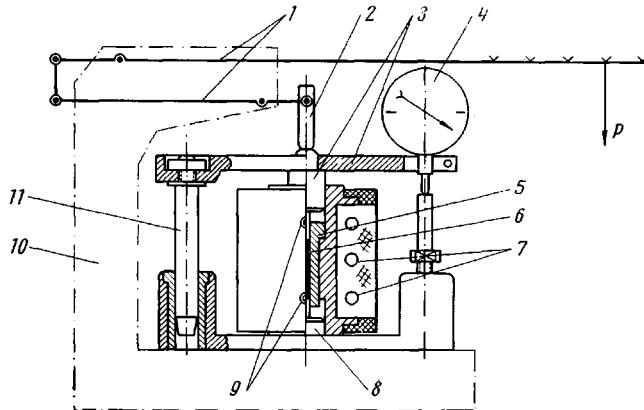


Рис. 1. Схема установки для определения объемного модуля:

- 1 — двойной рычаг;
- 2 — шток;
- 3 — верхний пuhanсон с траверсой;
- 4 — индикатор часового типа;
- 5 — обойма измерительной ячейки;
- 6 — образец;
- 7 — нагревательные элементы;
- 8 — нижний пuhanсон;
- 9 — гнезда для термопар;
- 10 — станина;
- 11 — направляющая колонка

ной ячейке, где он подвергался объемному сжатию с помощью верхнего и нижнего пuhanсонов и боковых стенок [6]. Образец мог деформироваться только в продольном направлении. Деформацию создавали двойным рычагом с коэффициентом усиления 90, вызывающим в измерительной ячейке напряжения до 4500 кГ/см², и измеряли с помощью индикатора часового типа с точностью ± 1 мк. Отсутствие перекосов верхней траверсы обеспечивалось наличием двух направляющих колонок и посадкой верхнего пuhanсона. Наличие обогрева позволяет измерять изменения объемного модуля при различной температуре.

Плотность определяли пикнометрически в толуоле с точностью $\pm 0,0005 \text{ г/см}^3$. Проницаемость гелия сквозь пленки измеряли в вакуумной установке как функцию изменения давления, фиксируемого термопарой ЛТ-2, во времени в калиброванном объеме [7].

Каждому значению, приводимому в таблице, и точке на рисунках соответствует среднее значение результатов испытания 5—10 образцов.

Результаты определения физико-механических свойств ПВХ в зависимости от типа наполнителя и степени наполнения сведены в табл. 1 и 2 и представлены на рис. 2—4. Видно, что уже при малом содержании МФО (2—4%), а тем более ПАН, наблюдается быстрое неаддитивное возрастание модуля Юнга и объемного модуля упругости, коэффициентов теплового расширения, внутреннего давления и температуры стеклования T_c . Наибольшее изменение свойств наблюдается в композициях, наполненных МФО, при степени наполнения 10—15%, наполненных ПАН — 6—8%. Неаддитивное возрастание жесткости композиций можно объяснить только возрастанием жесткости в межфазных слоях под влиянием поверхности наполнителя. Наблюданное при этом изменение внутреннего давления с 885 до 1200—1400 кГ/см² свидетельствует о том, что энергия взаимодействия между ПВХ и ПАН или МФО превышает энергию когезионного взаимодействия ПВХ. Это приводит к уменьшению подвижности макромолекул ПВХ, находящихся в межфазном слое и, как следствие, вызывает повышение T_c с 80 до 95°, коэффициентов теплового

* В конструировании установки принимал участие Е. Ф. Носов.

линейного и объемного расширения полимера (табл. 1) и снижение плотности по сравнению с рассчитанной по правилу аддитивности (табл. 2).

Несмотря на то, что модуль упругости ПАН ниже модуля упругости МФО, с введением в ПВХ порошка полиакрилонитрила происходит более интенсивное возрастание E , чем в случае введения МФО (рис. 2). Важно

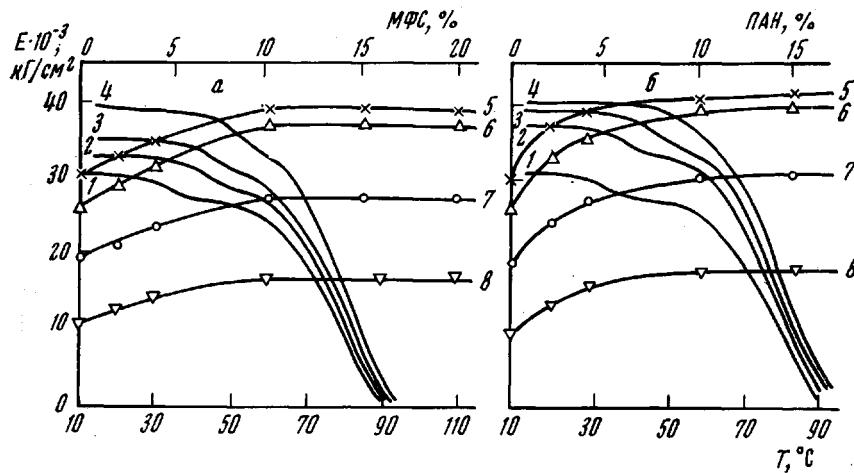


Рис. 2. Зависимость изменения временного модуля при сжатии E для ПВХ, наполненного МФО (а) и ПАН (б) от температуры (1—4) и количества наполнителей (5—8) при содержании наполнителей 0 (1); 2 (2); 4 (3) и 10% (4) и температурах 20 (5); 50 (6); 70 (7) и 80° (8)

отметить, что в сочетании с ПАН постоянное значение модуля, равное $40\ 000\ kG/cm^2$ (т. е. на 30% выше значения для ПВХ), достигается при степени наполнения 6%, а в случае МФО, хотя величина модуля и достигает того же значения, но при степени наполнения 12%. Присутствие

Таблица 1
Физико-механические свойства поливинилхлорида, наполненного различным количеством МФО и ПАН
($E_{\text{МФО}} = 6,5 \cdot 10^4$, $E_{\text{ПАН}} = 4,8 \cdot 10^4\ kG/cm^2$)

Показатели свойств	ПВХ	Материал			
		ПВХ + + 2% МФО ПВХ + + 2% ПАН	ПВХ + + 4% МФО ПВХ + + 4% ПАН	ПВХ + + 10% МФО ПВХ + + 10% ПАН	ПВХ + + 15% МФО
Модуль упругости при сжатии, kG/cm^2	10 500	<u>33 000</u> 36 500	<u>34 500</u> 38 800	<u>38 500</u> 39 600	38 400
Объемный модуль упругости, kG/cm^2	16 800	<u>18 000</u> 17 500	<u>18 500</u> 18 200	<u>19 700</u> 18 800	19 700
Коэффициент Пуассона	0,198	<u>0,194</u> 0,153	<u>0,190</u> 0,145	<u>0,176</u> 0,149	0,171
Коэффициент расширения, град^{-1} :					
линейного	$6,0 \cdot 10^{-5}$	<u>$6,32 \cdot 10^{-5}$</u> $7,1 \cdot 10^{-5}$	<u>$6,48 \cdot 10^{-5}$</u> $7,68 \cdot 10^{-5}$	<u>$7,81 \cdot 10^{-5}$</u> $7,24 \cdot 10^{-5}$	$8,17 \cdot 10^{-5}$
объемного	$1,8 \cdot 10^{-4}$	<u>$1,895 \cdot 10^{-4}$</u> $2,13 \cdot 10^{-4}$	<u>$1,945 \cdot 10^{-4}$</u> $2,30 \cdot 10^{-4}$	<u>$2,34 \cdot 10^{-4}$</u> $2,24 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-4}$
Внутреннее давление, kG/cm^2	885	<u>1000</u> 1089	<u>1050</u> 1225	<u>1350</u> 1230	1410
T_c , °C	80	<u>86</u> 87	<u>88</u> 89	<u>93</u> 90	95

полимерного наполнителя повышает жесткость ПВХ при повышенной температуре. Если условно принять за показатель теплостойкости материала температуру, при которой падение модуля составляет 10% от значения при 20°, то наполнением с помощью МФО ее можно повысить на 10°, а с помощью ПАН — на 13°. Эти данные совпадают и с результатами термомеханических испытаний (рис. 3). Присутствие в композиции ПАН сильно изменяет величину деформации материала в высокоэластическом состоянии. Введение 30% ПАН вызывает уменьшение глубины внедрения в 4 раза.

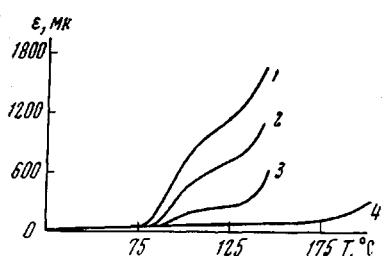


Рис. 3

Рис. 3. Термомеханические кривые ПВХ, ПАН и их смесей при содержании ПАН 0 (1); 10 (2); 30 (3) и 100% (4)

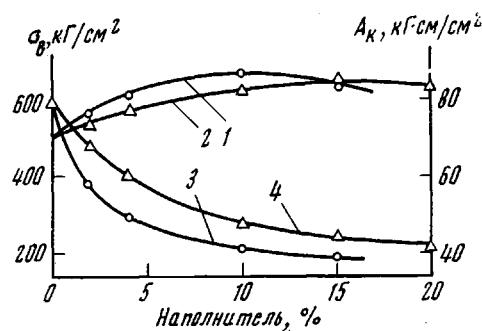


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость предела прочности при растяжении σ_b (1, 2) и ударной вязкости A_k (3, 4) для ПВХ, наполненного МФО (2, 4) и ПАН (1, 3), от количества наполнителя

Предел прочности при растяжении и ударная вязкость в присутствии частиц МФО и ПАН изменяются так, как это обычно для любого полимерного материала, в котором с увеличением плотности физических связей происходит увеличение и его жесткости (рис. 4). Предел прочности возрастает на 35% в присутствии 10% ПАН и на 30% в присутствии 15% МФО. Еще в большей мере наблюдается повышение предела пропорциональности. С дальнейшим увеличением степени наполнения прочность

Таблица 2
Плотность ПВХ в зависимости от вида и количества наполнителя
(Плотность МФО 1,4570; ПАН — 1,1910 g/cm^3)

Наполнитель, об. %	ПВХ + МФО		ПВХ + ПАН	
	$\gamma, \text{g}/\text{cm}^3$	$\gamma_{\text{ад}}$	$\gamma, \text{g}/\text{cm}^3$	$\gamma_{\text{ад}}$
0	1,3961	—	—	—
2	1,3976	1,3973	1,3916	1,3920
4	1,3978	1,3987	1,3870	1,3879
10	1,3982	1,4021	1,3754	1,3756
15	1,4014	1,4052	—	—

Примечание. $\gamma_{\text{ад}}$ — плотность композиции, рассчитанная по правилу аддитивности; γ — плотность, определенная пикнометрически.

падает. Особенно интенсивно с введением небольшого количества полимерного наполнителя падает удельная ударная вязкость материала, достигая значения 35—45 $\text{kG}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ и незначительно изменяясь при дальнейшем увеличении количества наполнителя.

Для выявления меры сохранения прочности связи ПВХ с частицами МФО или ПАН выше температуры размягчения были определены рео-

логические свойства композиций с различной степенью наполнения при 190° . В интервале напряжений сдвига от 10^5 до $2 \cdot 10^6$ дин/ см^2 и скоростей сдвига от 4,0 до 650 сек^{-1} зависимость логарифма скорости сдвига на стенке капилляра от логарифма истинных напряжений нелинейна (рис. 5). При напряжении сдвига $\sim 8 \cdot 10^5$ дин/ см^2 наблюдается изгиб на кривых течениях. Индекс течения ($n = d \lg \dot{\gamma} / d \lg \tau_{R_0}$) меняется от 1,5 до 0,84. Вязкость при введении МФО и ПАН изменяется не одинаково (рис. 6). Влияние частиц МФО начинает заметно проявляться только при 30%-ной степени наполнения, приводя к резкому возрастанию

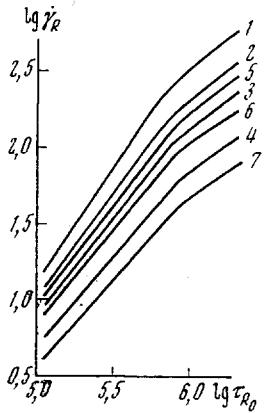


Рис. 5

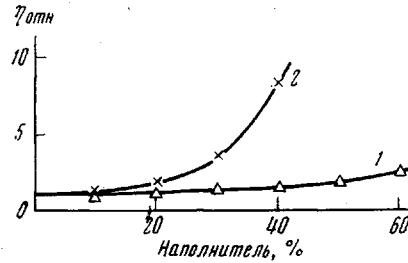


Рис. 6

Рис. 5. Кривые течения исходного ПВХ (1); ПВХ, наполненного ПАН (2, 4) и МФО (5-7), при содержании наполнителя 0 (1); 20 (2); 40 (3); 60 (4); 10 (5); 20 (6) и 30% (7). 190° ; $d_{\text{кап}} = 3$, $l_1 = 20$ и $l_2 = 60$ мм

Рис. 6. Изменение $\eta_{\text{отн}}$ ПВХ в зависимости от количества ПАН (1) и МФО (2); $\gamma_R = 32$ сек^{-1} , средний размер частиц наполнителя 30 мк

вязкости по мере уменьшения объема мобильного неадсорбированного ПВХ. ПАН при 190° начинает размягчаться, участвуя в течении ПВХ. Поэтому вязкость композиции меняется весьма незначительно вплоть до содержания ПАН 60%. В присутствии ПАН, и особенно МФО, термодеструкция ПВХ проходит настолько медленно, что нет необходимости прибегать к термостабилизации его, даже при формировании образцов литьем под давлением.

Таким образом, ниже T_c влияние МФО и ПАН проявляется одинаково, но максимум изменения свойств в случае наполнения ПАН достигается при более низкой степени наполнения, чем в случае с МФО. Выше T_c начинает сказываться линейная структура ПАН, и его присутствие приводит к возрастанию деформируемости, а выше температуры размягчения — к участию в течении ПВХ. Ниже T_c большая степень влияния полиакрилонитрила на свойства ПВХ вызвана более высокой прочностью взаимодействия и большей степенью дисперсности его в результате расплавления ПАН при литье композиции с последующим выделением в самостоятельную фазу при охлаждении. На пленках толщиной 70 мк, полученных из раствора ПВХ и ПАН в метилпирролидоне, до 2,5%-ного наполнения при степени увеличения в 1200 раз частиц ПАН обнаружить не удается. При столь высокой степени дисперсности наполнителя предел прочности при растяжении (рис. 7) увеличивается на 40% уже при введении 0,5% ПАН, а модуль упругости — на 45% при содержании 0,8% ПАН. Хладотекучесть под нагрузкой падает в 7,5 раза при введении 1% ПАН и становится ниже, чем у пленки ПАН (рис. 8).

Ниже T_c пленок поливинилхлорида проницаемость гелия несколько возрастает с введением полиакрилонитрила, вероятно, вследствие возрастания жесткости ПВХ на границе контакта и понижения плотности упаковки макромолекул (рис. 9). С повышением температуры проницаемость гелия в ПВХ интенсивно возрастает, но заметно понижается с введением малых добавок ПАН. Чем выше температура (а следовательно, и степень эластичности ПВХ), тем резче сказывается влияние ПАН на возрастание плотности упаковки макромолекул ПВХ. Энергия активации проницаемости (E_p , рис. 7), рассчитанная из температурной зависимости коэффициента проницаемости, для ПВХ составляет 9,4 ккал/моль и уменьшается с введением ПАН.

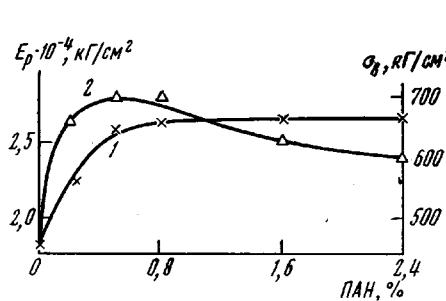


Рис. 7

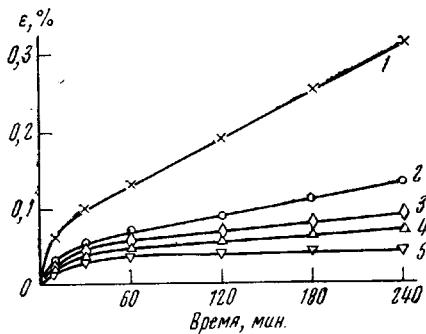


Рис. 8

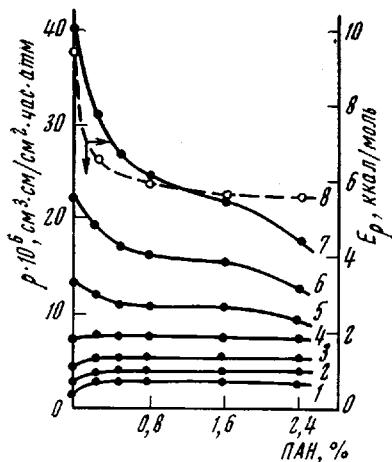


Рис. 9

Рис. 7. Зависимость E_p (1) и σ_p (2) для пленок из ПВХ от количества ПАН при 20°; E_p пан = 30 000 и σ_p пан = 900 $\text{кг}/\text{см}^2$

Рис. 8. Хладотекучесть пленок из ПВХ (1) и ПАН (3) и пленок модифицированных ПАН (2, 4, 5) при содержании ПАН 0,25 (2); 0,5 (4) и 1% (5) при 20° и напряжении 306 $\text{кг}/\text{см}^2$

Рис. 9. Зависимость константы проницаемости ρ (1—7) и кажущейся энергии активации проницаемости E_p (8) гелия сквозь пленки ПВХ от количества в них ПАН при 20 (1); 30 (2); 40 (3); 50 (4); 60 (5); 70 (6) и 80° (7)

Распределение частиц наполнителя в ПВХ, являющимся аморфным полимером, приведено на рис. 10, а. Образцом служила пленка ПВХ, наполненного МФО, полученная из раствора ПВХ в метилпирролидоне. Для сравнения на том же рис. 10, б показано распределение наполнителя в аморфно-кристаллическом полимере на примере пленки из полиамида П-548, наполненной фенолформальдегидом. Пленки получали из раствора полиамида в спирте при 45°. В ПВХ наблюдается совершенно равномерное распределение наполнителя, в то время как в полиамиде наполнитель сосредоточен на границах надмолекулярных образований, которые хорошо наблюдаются под микроскопом в пленках из чистого полиамида.

Обобщая результаты, можно сделать вывод о том, что, так же как и в композиции из полиамида и отверженной фенолформальдегидной смеси

лы, на границе фаз между ПВХ и отверженной меламиноформальдегидной смолы или ПАН возникает межмолекулярное взаимодействие, в котором частицы отверженной смолы или второго линейного полимера выполняют роль полифункционального мостикообразователя. Квазисетчатое состояние системы сохраняется вплоть до перехода основного полимера в размягченное состояние. Оптимальное количество полифункционального мостикообразователя определяется степенью его дисперсности и надмолекулярной структурой полимера.

В аморфных полимерах частицы мостикообразователя распределяются по всему объему и, при одинаковой степени дисперсности последнего,

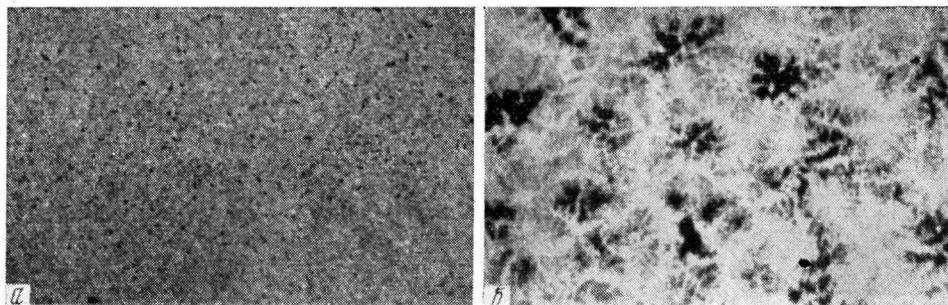


Рис. 10. Распределение частиц МФО в пленках из ПВХ (а) и частиц фенолформальдегида в пленках из полиамида (б); темные участки — места скопления частиц наполнителя ($\times 10$)

оптимум возрастания жесткости структуры достигается при степени наполнения 10–15 %. В кристаллизующихся полимерах частицы мостикообразователя располагаются в аморфных областях, дополняя своим присутствием эффект, создаваемый кристаллизацией, и соответственно наибольшее изменение свойств наблюдается при меньшем содержании наполнителя [1]. Ниже T_c взаимодействие молекул полимера с частицами полимерного наполнителя понижает гибкость макромолекул матрицы, затрудняя достижение плотной упаковки. В результате этого наряду с возрастанием модуля упругости, прочности, температуры стеклования (до точки оптимума) и интенсивного возрастания внутреннего давления растут показатели коэффициентов объемного и линейного теплового расширения, становится выше газопроницаемость. За пределами T_c с возрастанием гибкости цепей повышается плотность упаковки макромолекул в пограничных слоях, превышая плотность упаковки ненаполненного полимера. Соответственно изменяется и влияние полимерного наполнителя на свойства основного полимера. В вязкотекучем состоянии основного полимера физические узлы между матрицей и полимерным наполнителем разрушаются и свойства композиции становятся аналогичными свойствам линейных полимеров, наполненных минеральным наполнителем с малой поверхностной энергией.

Выводы

1. Под влиянием малых добавок порошка отверженного меламиноформальдегидного олигомера (МФО) или полиакрилонитрила (ПАН) в поливинилхлориде (ПВХ) ниже температуры стеклования повышается внутреннее давление и уменьшается плотность упаковки макромолекул, что приводит к повышению жесткости, прочности, теплостойкости и понижению хладотекучести, газопроницаемости, к возрастанию коэффициентов теплового расширения и хрупкости.

2. Высказано предположение о донорно-акцепторном взаимодействии ПВХ с МФО или ПАН, в результате которого ПВХ приобретает квазисетчатую структуру с наибольшим изменением свойств при содержании ПАН 6–8 и МФО 10–15 об. %.

Московский авиационный технологический
институт

Поступила в редакцию
27 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Тростянская, Ю. Н. Казанский, О. Я. Михасенок, Высокомолек. соед., А12, 311, 1970.
2. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967.
3. T. Sulzberg, R. J. Cotter, J. Polymer Sci., 8, A-1, 2747, 1970; W. Klöppfer, W. Willicks, Makromolek. Chem., 115, 156, 1968; G. Gaylord Norman, Takahashi Akio, J. Polymer Sci., B7, 443, 1969.
4. Е. Б. Тростянская, А. М. Пойманов, Е. Ф. Носов, А. Р. Бельник, Механика полимеров, 1969, 1018.
5. А. М. Пойманов, Е. Б. Тростянская, Е. Ф. Носов, А. Р. Бельник, Механика полимеров, 1970, 54.
6. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
7. Е. Б. Тростянская, А. Р. Бельник, А. М. Пойманов, П. Г. Бабаевский, Высокомолек. соед., А12, 1778, 1970.

POLY (VINYL CHLORIDES) OF QUASINETWORK STRUCTURE

E. B. Trostyanskaya, O. Ya. Mikhassenok, A. M. Poimanov

Summary

Investigation of poly(vinyl chloride) (PVC) compositions with cured melamine-formaldehyde oligomer (MFO), or polyacrylonitrile (PAN) dispersed in it has revealed enhanced intermolecular interaction, greater stiffness of the compositions as a whole and decreased density, which showed up as increase of internal pressure, elastic moduli, glass transition temperature, thermal stability and strength, and led to decrease of cold flow and impact strength. A similar change in the properties was observed earlier for polyamide filled with phenol-formaldehyde resin. It is suggested that a nonadditive change at small filler additions is due to the presence of donor-acceptor interaction in the interphase layer between the functional groups of the polymer matrix and the filler. In distinction to the network of chemical bonds, the structure with a stable network of physical bonds has been named a quasinetwork structure. At the softening point of PVC the quasinetwork structure breaks up and the rheological properties of PVC with MFO become similar to those of linear polymers with inactive mineral filler. At this temperature PAN softens and can participate in the flow without altering significantly the viscosity of the composition. The maximum change in the properties in PVC compositions was observed at the content of PAN 6-8% and of MFO 10-15 vol. %.