

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XV

СОЕДИНЕНИЯ

1973

№ 8

УДК 541.64:539.107

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И СТРУКТУРНАЯ ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛФТОРИДА

*З. Ибрагимова, А. А. Юльчибаев, Ю. В. Зеленев,
Х. У. Усманов*

Изучение термомеханических и других физических свойств поливинилфторида, полученного различными способами полимеризации и пластифицированного дибутилфталатом, диоктилфталатом, бутилстеаратом и кастрорвым маслом, показало, что эффект пластификации зависит от способа получения полимера и от природы пластификатора. Молекулярная пластификация возникает при введении в поливинилфторид дибутил- и диоктилфталата; структурная — при введении бутилстеарата, а кастрорвое масло приводит к промежуточному характеру пластификации.

В работах [1–3] развиты представления о молекулярной (внутрипачечной) и структурной (межпачечной) пластификации. Установлено, что тип пластификации определяется характером взаимодействия молекул пластификатора с активными группами полимерной цепи: если энергия этого взаимодействия больше энергии межмолекулярных взаимодействий в полимере, то молекулы пластификаторов способны разрушать надмолекулярные структурные образования и тем самым способствовать осуществлению молекулярной пластификации. Если же этот эффект слабее межмолекулярного взаимодействия в полимере, то пластификатор, не вызывая разрушения надмолекулярных структур, располагается между ними, осуществляя структурную пластификацию.

В первом случае температура стеклования T_c пластифицированной системы понижается пропорционально количеству введенного пластификатора, а во втором — T_c сначала понижается при введении небольших количеств пластификатора, а затем практически остается без изменений.

Представляло интерес исследовать особенности обоих типов пластификации для поливинилфторида (ПВФ), структурные особенности которого изучены очень мало.

Так как характер надмолекулярных структур закладывается в процессе полимеризации, интересно было также сравнить эффект пластификации для ПВФ, полученного свободно-радикальной полимеризацией в блоке, инициированной у-лучами Co^{60} (радикационный ПВФ) и динитрилом азоизомасляной кислоты при 50° (химический ПВФ), а также полученного сусpenзионной полимеризацией в присутствии дизопропилдикарбоната (сусpenзионный ПВФ).

Молекулярная масса, определенная по характеристической вязкости в растворе в диметилформамиде при 100° , составляла для блочного ПВФ 44 000, а для сусpenзионного — 65 000.

В качестве пластификаторов использовали дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ), бутилстеарат (БС) и кастрорвое масло (КМ). Пластификаторы вводили в полимер из их растворов в этиловом спирте, что обеспечивало равномерное распределение пластификатора в полимере. Спирт удаляли из смеси выпариванием на водяной бане. Для исследования приготавливали таблетки при 90 — 100° и давлении 150 kG/cm^2 и пленки при 160 — 175° и давлении 150 kG/cm^2 . Эффект пластификации оценивали по понижению T_c , определяемой термомеханическим методом [4].

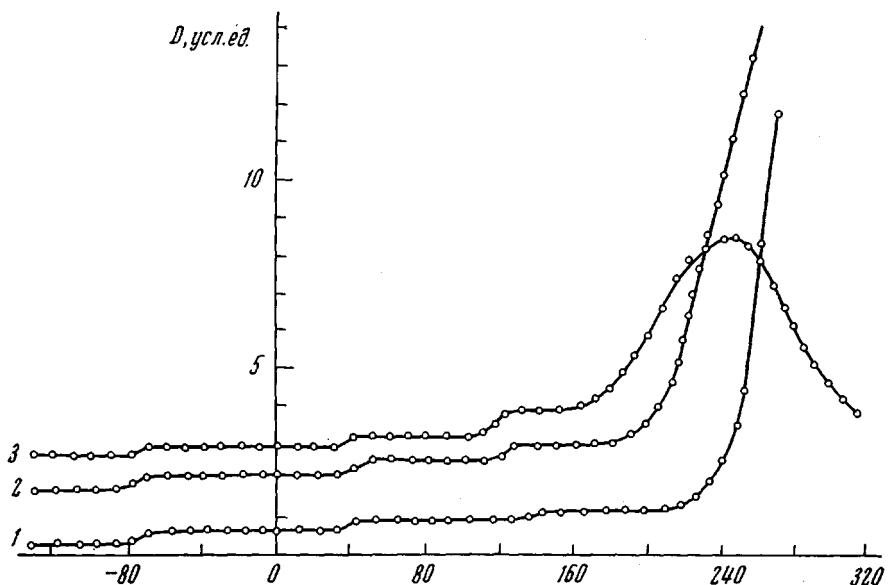


Рис. 1. Термомеханические кривые ПВФ, полученного супензионным (1), химическим (2) и радиационным способами (3)

Для исследования влияния эффекта пластификации на термомеханические свойства изучали исходные и пластифицированные образцы ПВФ, полученного радиационным, химическим и супензионным способами. Для исходных образцов ПВФ найдены следующие значения температуры структурных переходов: -70° и 43° и температурные области между 125 и 150° , а также между 195 и 235° . Три первых температурных перехода соответствуют данным, полученным для ПВФ другими авторами [5].

Температурный переход при -70° (T_c) соответствует процессу, протекающему в пределах одного и того же стеклообразного состояния. Аналогичные переходы наблюдали в полиэтилене и некоторых других полимерах. Эти переходы называют γ - или β -переходами [6].

При 43° происходит переход полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние, что обусловлено возникновением сегментального движения в полимерных цепях. $T_c = 43^{\circ}$, соответствующую этому переходу, считают температурой стеклования ПВФ [5]. Эффект пластификации ПВФ оценивали по понижению именно этой температуры стеклования полимера. Термомеханические кривые исходных образцов ПВФ приведены на рис. 1.

Были исследованы динамические механические свойства ПВФ методом резонансных колебаний [7]. Из приведенных на рис. 2 температурных зависимостей динамического модуля Юнга E и фактора механических потерь $\tan \delta$ видно, что имеется хорошая корреляция с данными, приведенными на рис. 1. Все температурные переходы связаны с кинетическими релаксационными процессами, поэтому при динамических измерениях, отличающихся в отличие от статических методов большим значениям эффективных частот молекулярного движения, этим переходам соответствуют более высокие температуры [8]. Подсчет значений температурных коэффициентов времени релаксации или условных величин энергии активации $U = A \cdot T_n$ (где $A = 64$ ккал/моль·град, T_n — температура перехода) показал, что переход вблизи 75° связан с подвижностью так называемых «свободных» сегментов ($U \approx 22,3$ ккал/моль). Для перехода, проявляющегося при более высоких температурах (вблизи 150°), значение температурного коэффициента времени релаксации равно $27,1$ ккал/моль. Этот переход может быть отнесен к движению так называемых «связанных»

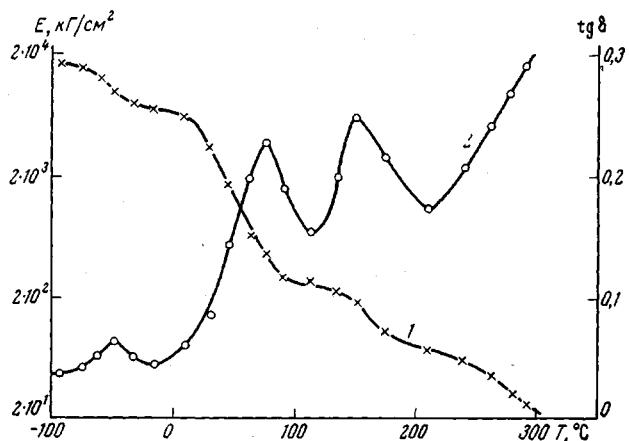


Рис. 2. Температурные зависимости динамического модуля Юнга E (1) и фактора механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (2) ПВФ

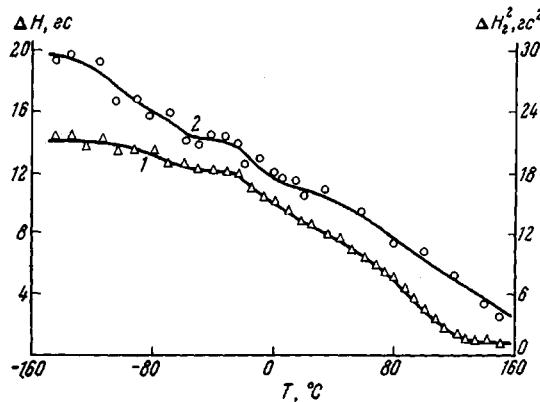


Рис. 3. Температурные зависимости ширины линии ΔH (1) и второго момента ΔH_2^2 (2) в ЯМР-спектре ПВФ

сегментов [9], образующихся благодаря наличию в ПВФ физических узлов повышенной прочности. Наблюдаемое в интервале температур 200–300° увеличение $\operatorname{tg} \delta$ обусловлено разрушением кристаллических образований ПВФ при более интенсивном тепловом движении.

Оценка значения температурного коэффициента времени релаксации для перехода, проявляющегося вблизи -50° (подсчет U производился по формуле

$$U_{\text{лок}} = \frac{U_{\text{сегм}} \cdot T_{\pi_{\text{лок}}}}{T_{\pi_{\text{сегм}}}} = 14,7 \text{ ккал/моль},$$

позволяет считать, что этот процесс связан с размораживанием движения комплексов, включающих боковые (группы F) и примыкающие к ним метиленовые группы основных цепей [10]. Этот вывод подтверждается данными изучения ЯМР поливинилфторида (рис. 3), из которых следует, что ширина линии ΔH продолжает увеличиваться вплоть до -160° , свидетельствуя о наличии локальной подвижности в ПВФ в широком интервале низких температур.

Данные измерения диэлектрических потерь ПВФ в интервале температур -160 – $+160^\circ$ полностью согласуются с результатами изучения его динамических механических свойств, однако картина проявления релаксационных переходов оказывается более (рис. 4).

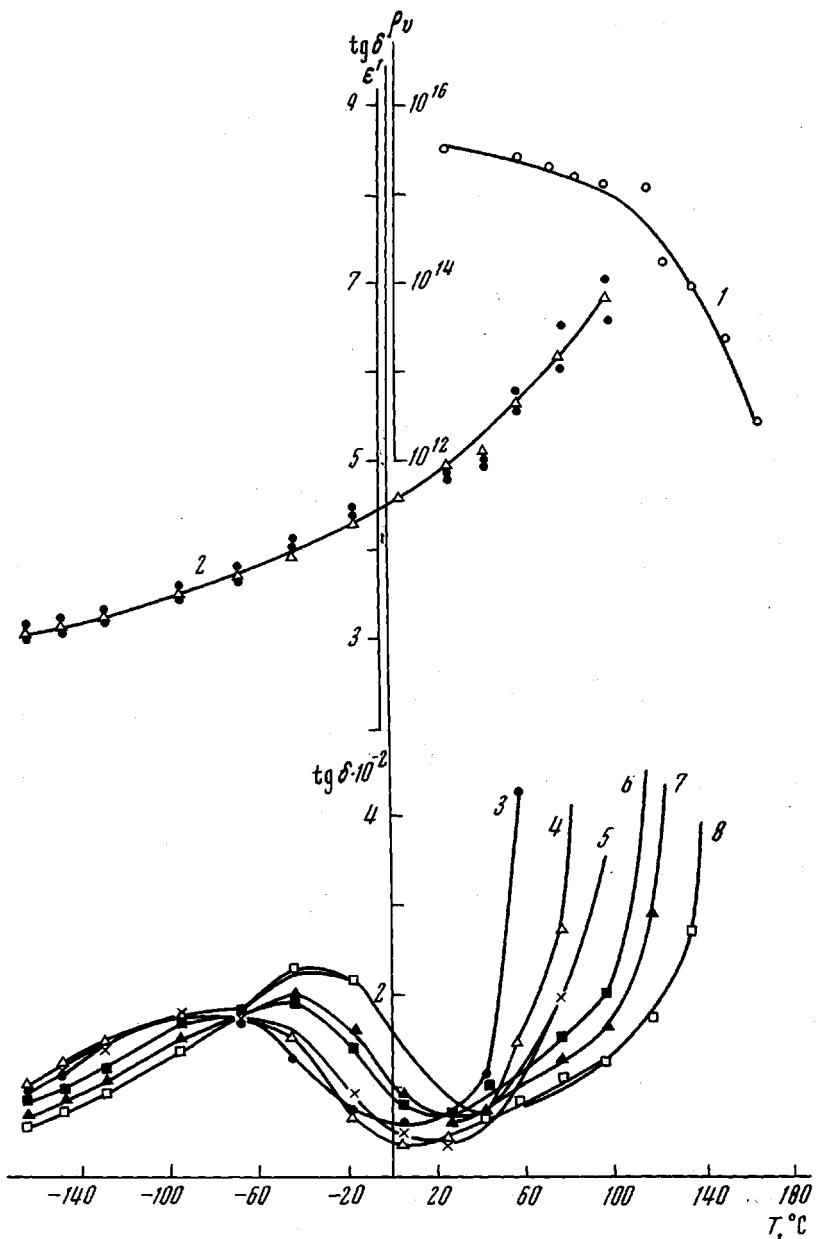


Рис. 4. Температурные зависимости удельного объемного электрического сопротивления ρ_v (1), диэлектрической проницаемости ϵ' (2) и диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (3–8) при 1 (3); 10 (4); 100 (5); 400 (6); 1000 (7) и 5000 гц (8)

Разрушение кристаллических образований ПВФ при повышенных температурах сопровождается его течением, поскольку имеет место зависимость температуры резкого увеличения деформации от молекулярной массы ПВФ.

Из анализа термомеханических кривых можно сделать также вывод об отличиях в характере течения образцов ПВФ, полученных различными способами полимеризации. У ПВФ, полученного радиационным методом, деформация течения проходит через максимум, свидетельствуя о том, что при повышенных температурах протекают процессы структурирования.

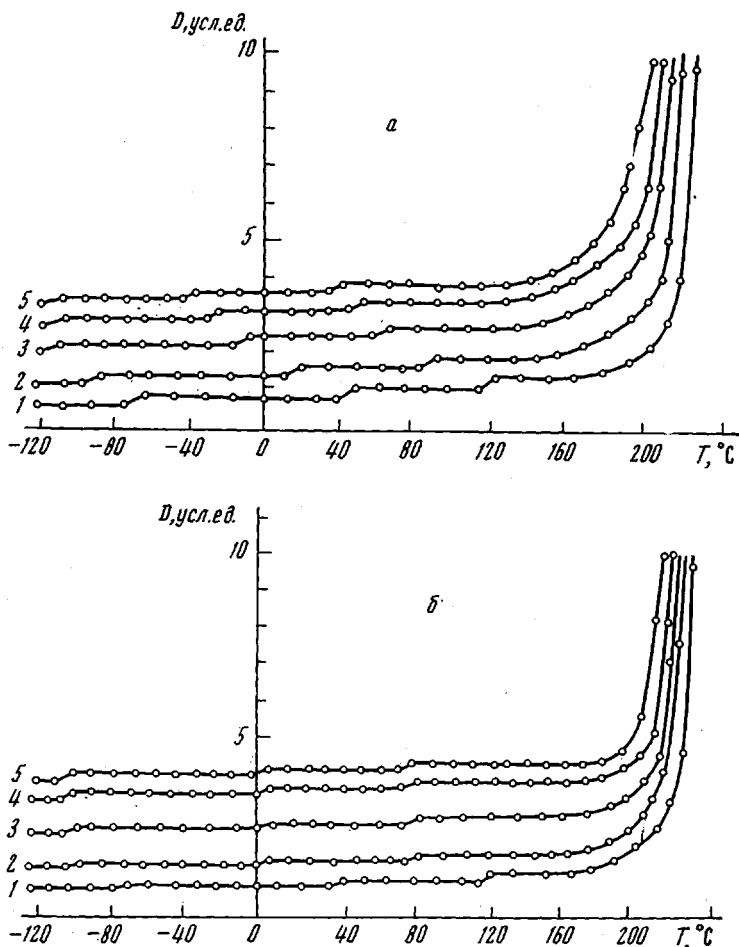


Рис. 5. Термомеханические кривые ПВФ, полученного сусpenзионным способом, пластифицированного ДОФ, при содержании пластификатора 0 (1); 7,8 (2); 9,8 (3); 15,6 (4) и 20,4% (5) (а) и пластифицированного БС, при содержании пластификатора 0 (1); 1,0 (2); 2,1 (3); 5,4 (4) и 6,7% (5) (б)

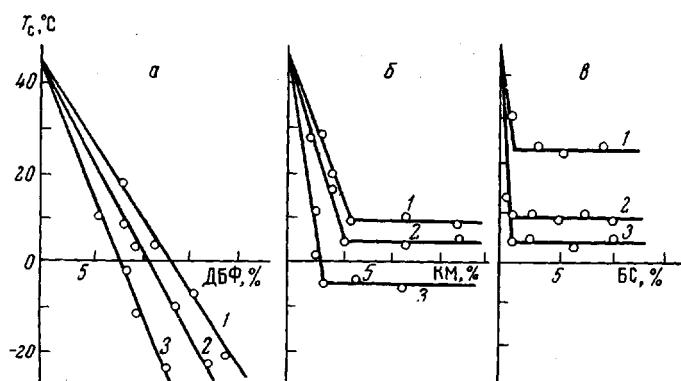


Рис. 6. Зависимость T_c радиационного (1), химического (2) и сусpenзионного ПВФ (3) от содержания пластификатора для ДБФ (а); КМ (б) и БС (в)

При синтезе ПВФ радиационным методом образуется некоторое количество двойных связей за счет отщепления фтористого водорода. Об этом свидетельствуют данные ИК-спектроскопии. Хотя содержание таких связей в полимере незначительно, при нагревании возможно образование поперечных спивок за счет вторичных двойных связей. В то же время у ПВФ, полученного в присутствии химических инициаторов, деформация течения проявляется полностью без процессов структурирования при повышенных температурах. Это очень важно при формировании пленок и других изделий из ПВФ.

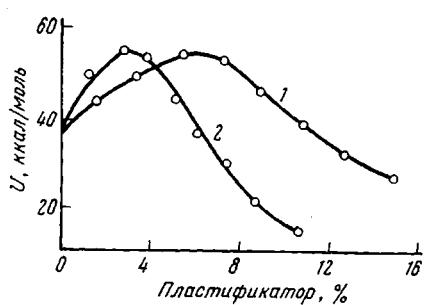


Рис. 7. Зависимость условной энергии активации перехода ПВФ из стеклообразного в высокоэластическое состояние от содержания пластификатора для ДОФ (1) и КМ (2)

жанию в системе (рис. 6, а) и являются, согласно принятой терминологии, внутрипачечными (молекулярными) пластификаторами (ДБФ, ДОФ). Ко второй группе относятся пластификаторы, малые количества которых (до 1%) резко снижают T_c полимера, а затем температура стеклования не изменяется, т. е. они являются межпачечными (структурными). К этой группе пластификаторов относится ЕС (рис. 6, в). Третья группа пластификаторов по своему пластифицирующему эффекту по отношению к ПВФ является промежуточной, так как в этом случае наблюдаются одновременно оба типа пластификации. К этой группе относится КМ, при введении которого в исходный ПВФ до 6,5% наблюдается пропорциональное снижение T_c . Дальнейшее же увеличение содержания КМ в полимере не изменяет его T_c (рис. 6, б).

Эффект пластификации у ПВФ, полученного различными способами полимеризации, отличен. Пластификация ПВФ, полученного сусpenзионным способом, дает более эффективный результат, чем введение пластификаторов в ПВФ, полученный химическим и радиационным способами. Например, при введении 6,3 и 6,5 КМ в ПВФ, полученный химическим и радиационным способом, T_c снижается соответственно до 3 и 8°, а при введении в ПВФ, полученный сусpenзионным способом, 6,8% КМ, T_c его снижается уже до -3°. Эти результаты, в частности, хорошо согласуются с теорией Канига, согласно которой эффективность действия пластификатора тем выше, чем хуже он совместим с полимером [5].

Оказалось, что эффективность пластификации для всех изученных пластификаторов зависит от плотности ПВФ, которая определяется характером надмолекулярных структур полимеров. Чем выше плотность ПВФ, тем ниже эффект пластификации и наоборот.

Действительно, плотность образцов ПВФ, полученного различными способами полимеризации, различна. Оказалось, что наиболее рыхлую структуру имеет ПВФ, полученный сусpenзионным методом — плотность его равна 1,390. ПВФ, полученный химическим инициированием, имеет плотность 1,419. Наибольшая плотность ПВФ равна 1,435.

Значение температурного коэффициента времени релаксации процес-

са перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое определяли по термомеханическим кривым в области перехода при скоростях нагревания 0,2; 0,3; 1,0; 5,0 град/мин. Зависимости между скоростями нагрева изученных образцов ПВФ и обратной температурой выражались прямыми линиями, из наклонов которых определяли значения U . Величина U данного перехода в процессе деформации ПВФ максимальна для ДОФ в области 6–7% пластификатора, а для КМ – в области 1–2% (рис. 7).

Для системы ПВФ + ДОФ зависимость T_c от содержания пластификатора аналогична приведенным на рис. 6, б. Можно предположить, что излом на кривой зависимости T_c от количества ДОФ, приходящийся на 8,3% содержания последнего, и максимум U в области 6–7% ДОФ связаны с

Механические свойства непластифицированного и пластифицированного ПВФ

Содержание пластификатора, %	Прочность на разрыв, кГ/см ²	Удлинение при разрыве, %	Содержание пластификатора, %	Прочность на разрыв, кГ/см ²	Удлинение при разрыве, %	Содержание пластификатора, %	Прочность на разрыв, кГ/см ²	Удлинение при разрыве, %
Диоктилфталат								
0	550	210	0,4	641	165	0,9	585	150
1,3	580	205	0,9	718	150	1,2	590	155
4,0	648	200	1,2	776	180	2,0	774	180
5,5	741	195	1,9	625	200	3,3	646	193
6,7	587	190	3,9	544	250	3,7	613	202
7,0	550	240						
8,5	546	350						
Бутилстеарат								
Касторовое масло								

тем, что рост упорядоченности структуры полимера сопровождается уменьшением подвижности элементов структуры. Поэтому при малых добавках ДОФ T_c падает медленно, а затем, когда надмолекулярная структура ПВФ начинает разрушаться пластификатором, U , проходя через максимум, начинает уменьшаться.

Наличие максимума U при содержании КМ 1–2% объясняется тем, что упорядочение структуры ПВФ сопровождается уменьшением подвижности элементов его структуры. При введении в ПВФ касторового масла, последнее частично разрушает его надмолекулярную структуру и частично располагается между надмолекулярными структурами (пачками). Поэтому при малых добавках (1–2%) касторового масла, когда структура частично разрушается, U , проходя через максимум, уменьшается.

Прочность и удлинение при разрыве определяли при комнатной температуре на разрывной машине ZM-20. Исследования показали, что прочность и удлинение при разрыве пластифицированных образцов ПВФ имеют экстремальное значение (таблица). Прочность на разрыв проходит через максимум в области 5–6% для ДОФ, в области 2% для КМ, а для БС – 1%. Соответственно в этих областях содержания пластификаторов удлинение при разрыве проходит через минимум.

Это может быть объяснено тем, что при добавлении в ПВФ до 5–6% пластификатора происходит постепенное упорядочение его структуры, а при дальнейшем увеличении количества пластификатора наблюдается разрушение его структурных элементов.

Авторы выражают благодарность П. В. Козлову за интерес к работе и ценные замечания, сделанные при обсуждении полученных результатов.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина
Московский государственный
педагогический институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
22 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. И. Асимова, А. И. Ананьев, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
2. П. В. Козлов, Р. И. Асимова, А. Н. Перепелкин, Высокомолек. соед., 4, 124, 1962.
3. И. Н. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, Л. П. Игнатьева, Высокомолек. соед., 5, 1850, 1963.
4. Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 4, 389, 1960.
5. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, «Мир», 1968, стр. 14.
6. R. F. Boyer, Rubber Chem. and Technol., 36, 1303, 1963.
7. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Г. К. Деминцев, Заводск. лаб., 29, 868, 1963.
8. Ю. В. Зеленев, Диссертация, 1964.
9. Г. М. Бартенев, А. М. Кучерский, Высокомолек. соед., А12, 794, 1970.
10. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Докл. АН СССР, 154, 661, 1964.