

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

## СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 4

УДК 539.541.64

### ОБРАЗОВАНИЕ МОНОЛИТНОГО ТЕЛА ИЗ ПОРОШКООБРАЗНОГО ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*И. М. Монич, Б. П. Штаркман*

Изучены основные закономерности процесса монолитизации пластифицированного ПВХ. Высказано предположение, что образование монолитного тела обусловлено разрушением пространственной структуры полимера под влиянием температуры и взаимодействия с пластификатором. Установлено, что можно выделить две области концентраций пластификатора (больше и меньше 50%), в которых концентрационная зависимость температур монолитизации существенно отличается. Указанное различие объяснено структурными особенностями пластифицированного ПВХ в этих двух концентрационных областях.

Исследование монолитизации порошкообразных полимеров имеет несомненное практическое значение, поскольку это явление лежит в основе всех процессов переработки. Условия образования монолитных тел определены в настоящее время для целого ряда полимеров: полиметилметакрилата [1], полипропилена [2], полиакрилонитрила [3] и др.

По существующим представлениям образование монолитного тела определяется процессами релаксации напряжений, возникающих вследствие деформирования частиц полимера при уплотнении порошка, и развитием диффузионных процессов, приводящих к исчезновению границы раздела между частицами полимера (аутогезией).

На примере поливинилхлорида (ПВХ) было показано [4], что образование монолитных образцов не обязательно связано с переходом полимера в вязкотекущее состояние.

Поскольку можно предполагать, что особенности ПВХ в процессе монолитизации обусловлены структурными изменениями под влиянием температуры и давления, нам казалось целесообразным изучить основные закономерности монолитизации пластифицированного ПВХ. Изучение пластифицированного ПВХ может дать определенное представление о влиянии степени упорядоченности структуры полимера на его монолитизацию. Это связано с тем, что степень упорядоченности структуры ПВХ зависит от природы и количества вводимого пластификатора [5].

#### Экспериментальная часть

Исследовали суспензионный ПВХ с молекулярным весом 120 000. Пластификаторы — диоктилфталат (ДОФ), дибутилфталат (ДБФ), диоктилсебацинат (ДОС) вводили в спиртовом растворе с последующим выпариванием спирта на паровой бане, после чего смесь прогревали при 100° в течение 1 часа.

Образцы для исследования получали прессованием по методу [1].

О степени монолитности образцов судили, как это принято ранее [1–4], по величине относительного изменения высоты образцов  $\Delta h/h$  после прогревания их выше температуры стекловидности. Значения  $\Delta h/h$ , не превышающие 4–5%, качественно указывали на завершенность релаксационных процессов, протекавших в образце при данных давлениях и температуре. Аналогичные результаты получали при оценке изменения светопрозрачности образцов после отжига. Отсутствие большого восста-

новления размеров образца указывало при этом на полноту релаксации напряжений, а сохранение светопрозрачности — на образование аутогезионной связи между частицами порошкообразного полимера.

Исследуя образцы, полученные в широком интервале температур и давлений, можно определить область получения монолитных образцов данного полимера, т. е. область температур и давлений, в которой за время эксперимента успевали пройти основные релаксационные процессы и образовывалась аутогезионная связь между частицами.

Образование аутогезионной связи и релаксация напряжений осуществляются, как можно полагать, одним и тем же механизмом: микроброуновским движением. Поэтому область монолитизации может, по-видимому, рассматриваться, как область температур и давлений, в которой наблюдается достаточно интенсивное микроброуновское движение.

### Результаты и их обсуждение

**Влияние концентрации пластификатора на монолитизацию ПВХ.** Экспериментальные данные для ПВХ, пластифицированного ДОФ, приведены на рис. 1 и 2. Интересно отметить, что для исследованной системы ПВХ—ДОФ температура монолитизации, определяемая по выходу на гори-

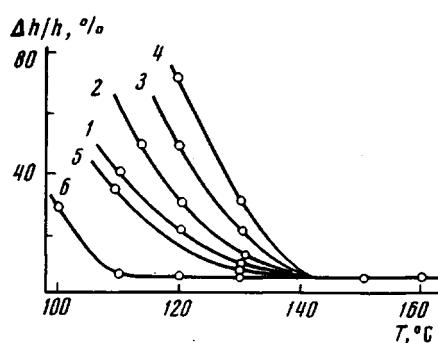


Рис. 1

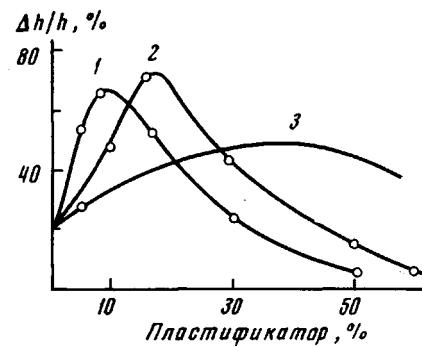


Рис. 2

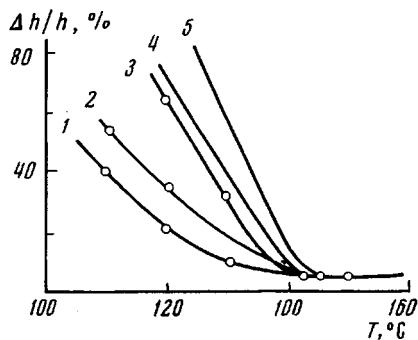


Рис. 3

Рис. 1. Кривые отжига ПВХ с ДОФ; содержание ДОФ: 0 (1); 5 (2); 9 (3); 16 (4); 50 (5) и 60 вес.% (6). Давление прессования 100 кг/см<sup>2</sup>

Рис. 2. Зависимость степени монолитности образцов пластифицированного ПВХ от содержания ДБФ (1), ДОФ (2) и ДОС (3)

Рис. 3. Кривые отжига:

1 — ПВХ, 2 — термообработанного ПВХ, 3 — ПВХ, пластифицированного 20% ДОФ, 4 — термообработанного ПВХ, пластифицированного 20% ДОФ, 5 — пластифицированного ПВХ, термообработанного при 145°

зонтальный участок кривых отжига, практически не меняется при введении до 50% ДОФ. Другой весьма характерной особенностью является то обстоятельство, что в указанных пределах концентраций степень монолитности у образцов, полученных при более низких температурах, судя по наблюдаемому относительному изменению высоты образцов, ниже, чем у исходного ПВХ. При этом зависимость относительного изменения высоты образцов, полученных при одной температуре (120°), от содержания пластификатора (рис. 2) имеет отчетливо выраженный экстремальный характер. Подобная зависимость обусловлена, по нашему мнению, известным эффектом упорядочения структуры ПВХ при введении сравнительно малых количеств пластификатора. Последнее неизбежно должно сопровождаться затруднением обоих процессов, ответственных за увеличение степени монолитности об-

разцов: релаксации напряжений, возникающих в процессе деформирования зерен полимера, и диффузионных процессов. Максимально возможное упорядочение структуры ПВХ достигается при определенном содержании пластификатора. Дальнейшее увеличение содержания пластификатора приводит к образованию более равновесных блоков. Сопоставление с аналогичными кривыми для систем ПВХ – ДБФ, ПВХ – ДОС (рис. 2) позволяет заключить, что чем лучше в термодинамическом отношении пластификатор, тем меньшая концентрация его соответствует максимуму рассмотренной зависимости и тем более четко выражен максимум.

В пользу приведенной трактовки экстремального характера изменения степени монолитности образцов пластифицированного ПВХ свидетельствуют и данные рис. 3. Здесь приведены кривые отжига ПВХ, подвергнутого предварительной термообработке при  $120^{\circ}$  в течение 2 час. Этот простой прием позволяет существенно изменить упорядоченность [6] (не только повысить степень кристалличности, но и увеличить упорядоченность мезоморфной части), не меняя остальных характеристик полимера.

Сдвиг кривых отжига образцов, полученных из термообработанного ПВХ, в сторону больших температур по сравнению с исходным ПВХ явлется, на наш взгляд, результатом увеличения степени упорядоченности структуры ПВХ при термообработке.

Следует отметить, что влияние степени упорядоченности ПВХ на положение области кажущейся монолитности (в частности, ее верхней ветви) было показано в работе [7].

Чем более упорядоченной структурой обладает исходный полимер, тем меньший сдвиг кривых отжига в сторону больших температур имеет место при введении пластификатора.

Существенно, что температура монолитизации для всех изученных систем ПВХ – пластификатор не зависит от содержания пластификатора вплоть до 50% пластификатора и соответствует температуре монолитизации, найденной при изучении желатинизации пластифицированного ПВХ [8]. Дальнейшее увеличение содержания пластификатора резко сдвигает кривые отжига в сторону меньших температур, при этом температуры монолитизации пластификатора. Иными словами, пластификатора больше 50% мы наблюдаем

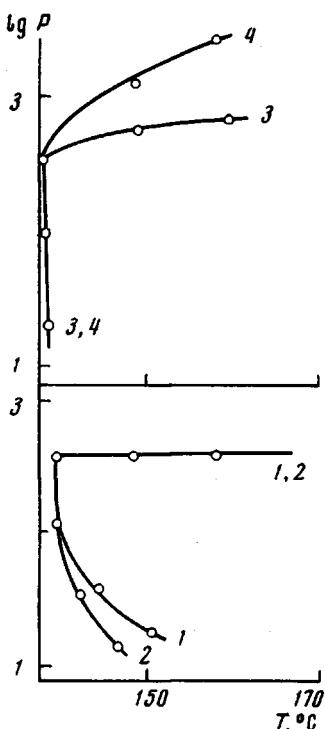


Рис. 4. Области монолитизации пластифицированного ПВХ при содержании ДОФ 0 (1); 5–10 (2); 20 (3) и 30 вес.% (4)

зации тем ниже, чем выше содержание пластификатора, только при концентрациях для ПВХ картину монолитизации, характерную, например, для ПММА [1] во всей области концентраций пластификатора (за исключением предельно малых).

О механизме монолитизации пластифицированного ПВХ. Поведение пластифицированного ПВХ станет более понятным, если допустить существование в набухших зернах ПВХ сравнительно устойчивой пространственной структуры, которую трудно разрушить термически. В этом случае необходимым условием монолитизации, включающей образование аутогезионной связи между отдельными зернами, является разрушение характерных для пластифицированного ПВХ структур [9, 10]. Исходя из этих представлений, можно было ожидать, что механизм монолитизации пластифицированного ПВХ подобен механизму монолитизации кристаллических полиме-

ров. Для проверки этой точки зрения мы определили области получения монолитных образцов пластифицированного ПВХ (рис. 4). Для ПВХ, пластифицированного 5 и 10% ДОФ (кривые 1, 2), эти области отличаются от аналогичной области для чистого ПВХ лишь при малых давлениях монолитизации: для пластифицированного ПВХ наблюдается менее отчетливо выраженная зависимость температуры монолитизации от давления. Для 15 и 30% ДОФ (кривые 3, 4) эту температуру можно считать постоянной в определенном интервале давлений. Подобная зависимость температуры монолитизации от давления, действительно, характерна для кристаллических полимеров [2].

Представление о том, что монолитизация связана с разрушением пространственной структуры пластифицированного ПВХ под влиянием темпе-

**Температуры монолитизации и «кажущиеся» температуры плавления пластифицированного ПВХ**

Пластификатор	Концентрация пластификатора, вес. %	$T_{\text{пл}}$ (расчетная), °C	Температура монолитизации, °C
ДОФ	50	128	130
	60	117	122
ДБФ	40	124	125
	50	114	115

ратуры и взаимодействия с пластификатором, может быть также проверено в случае разных пластификаторов следующим образом. Плавление кристаллических полимеров в присутствии растворителей было теоретически рассмотрено Флори [11]. С этих позиций исследовали и растворение ПВХ в различных пластификаторах с целью определения параметра взаимодействия их с ПВХ [12]. Мы использовали уравнение Флори, выражающее зависимость между температурой плавления, концентрацией растворителя и параметром взаимодействия

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} = (R/\Delta H_{\text{пл}}) \left( \frac{V_n}{V_1} \right) (v_1 - \chi v_1^2),$$

где  $T_{\text{пл}}^0$  — температура плавления чистого полимера;  $T_{\text{пл}}$  — депрессированная температура плавления;  $V_n$  и  $V_1$  — мольные объемы повторяющейся полимерной единицы и пластификатора соответственно;  $v_1$  — объемная доля пластификатора;  $\chi$  — параметр взаимодействия Флори — Хаггинаса.

Используя значения  $\chi$  и  $T_{\text{пл}}^0$ , полученные в работах [12], мы определили для нескольких концентраций пластификаторов значения «кажущейся» температуры плавления ПВХ и сравнили с полученными нами (по светопропусканию образцов) значениями температур монолитизации (таблица). Точность в определении температур монолитизации равна  $\pm 2,50^\circ$ .

Вполне удовлетворительное совпадение приведенных данных свидетельствует, по нашему мнению, о том, что температура монолитизации пластифицированного ПВХ в любой области концентраций есть температура, при которой осуществляется разрушение устойчивой пространственной структуры полимера, приводящее к слиянию зерен. Особенности концентрационной зависимости температуры монолитизации при содержании пластификатора более и менее 50% указывают на структурные особенности пластифицированного ПВХ в этих двух концентрационных областях, что согласуется со схемой пластифицированного ПВХ, предложенной в работе [13].

Поступила в редакцию  
11 VII 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Аржаков, Е. Е. Рылов, Г. Л. Слонимский, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 5, 1513, 1963.
2. Ю. В. Овчинников, К. С. Минскер, Л. А. Игонин, Высокомолек. соед., 2, 306, 1960.
3. С. А. Аржаков, Е. Е. Рылов, Г. Л. Слонимский, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 5, 1196, 1963.
4. И. М. Монич, Л. И. Видяйкина, С. А. Аржаков, Н. А. Окладнов, И. Н. Разинская, Высокомолек. соед., A9, 754, 1967.
5. В. П. Лебедев, Л. Е. Дерлюкова, И. Н. Разинская, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 7, 333, 1965.
6. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Пласт. массы, 1968, № 4, 8.
7. Л. А. Игонин, А. В. Ермолина, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1327, 1959.
8. В. Л. Балакирская, Б. П. Штаркман, Пласт. массы, 1966, № 3, 11.
9. Б. П. Штаркман, С. С. Воюцкий, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 151, 898, 1963.
10. В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 195, 402, 1970.
11. P. I. Flory, J. Chem. Phys., 17, 223, 1949.
12. B. Iasse, Rev. Caoutch. plast. Edplast, 5, 393, 1968; C. E. Anagnostopoulos, A. G. Coran, H. R. Gamrath, J. Appl. Polymer Sci., 4, 181, 1960.
13. Б. П. Штаркман, Т. Л. Яцынина, В. Л. Балакирская, Высокомолек. соед., A12, 149, 1970.