

УДК 541.64:539.3

ЗАВИСИМОСТЬ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ  
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ОТ УСЛОВИЙ  
ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА

*Б. П. Штаркман, И. М. Монич*

Изучена релаксация напряжения в пластифицированном поливинилхлориде (ПВХ) в изотермических условиях при постоянной деформации сжатия. Установлено, что релаксационные свойства полимера в очень сильной степени зависят от концентрации пластификатора. При содержании пластификатора до 50 вес.% существенное влияние на релаксационные свойства пластифицированного ПВХ оказывают условия получения образцов. При концентрации пластификатора больше 50% параметры релаксационного процесса не зависят от температуры монолитизации.

Релаксационные свойства пластифицированного ПВХ, исследованные в немногочисленных работах [1—3], до сих пор совершенно не рассматривались в связи с условиями получения полимерного материала. Тем не менее, учитывая особенности монолитизации пластифицированного ПВХ, рассмотренные нами в работе [4], можно полагать, что они должны в сильной мере сказываться на механических свойствах материала.

Исследование релаксационных свойств образцов, полученных в различных условиях, может дать дополнительную информацию о влиянии основных параметров монолитизации на структуру монолитного материала, поскольку известно, что релаксационные свойства полимеров зависят, помимо химического строения и температуры, от структуры полимеров.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служил образец ПВХ марки С-60. Образцы для испытаний в виде цилиндров диаметром 10 мм и высотой 10 мм получали прессованием пластифицированного ПВХ, используя различное давление прессования  $P_{\text{пресс}}$ . Пластификатор вводили в полимер в спиртовом растворе с последующим выпариванием спирта. Время от момента изготовления образца до начала испытаний для всех образцов отличалось очень незначительно.

Релаксацию напряжения исследовали в изотермических условиях при постоянной деформации сжатия.

Практически очень трудно сочетать в одном приборе свойства, обеспечивающие постоянство деформации при исследовании образцов, сильно отличающихся по жесткости. Поэтому при изучении пластифицированного ПВХ мы использовали релаксометры двух конструкций, отличающихся жесткостью упругого элемента. При всех измерениях жесткость упругого элемента была значительно больше упругости измеряемых образцов. Скорость нагружения в приборе, рассчитанном на образцы ПВХ с содержанием пластификатора 0—30%, составляла 3 мм/мин. Скорость сжатия образца в релаксометре для исследования композиций с содержанием пластификатора 30—70% определялась временем возвращения сжатой пружины в исходное состояние.

Все образцы термостатировали в камере релаксометра при температуре испытания в течение 1 часа до начала измерений.

## Результаты и их обсуждение

Сравнение релаксационных кривых для разных температур прессования  $T_{\text{пресс}}$  с учетом границы области получения монолитных образцов ( $140^{\circ}$ ) показывает, что релаксация напряжения протекает тем быстрее и полнее, чем выше температура прессования образцов, причем эта зависимость вязкоупругих свойств пластифицированного ПВХ от температуры прессования более отчетливо проявляется на образцах, полученных вне области монолитизации данной полимерной системы.

Проведенное нами исследование систем ПВХ — диоктилфталат (ДОФ), ПВХ — дибутилфталат (ДБФ), ПВХ — диоктилсебацинат (ДОС), ПВХ — трикрезилфосфат (ТКФ) позволяет утверждать, что указанная зависимость кривых релаксации от температуры прессования характерна для пластифицированного ПВХ при содержании пластификатора до 50% (рис. 1).

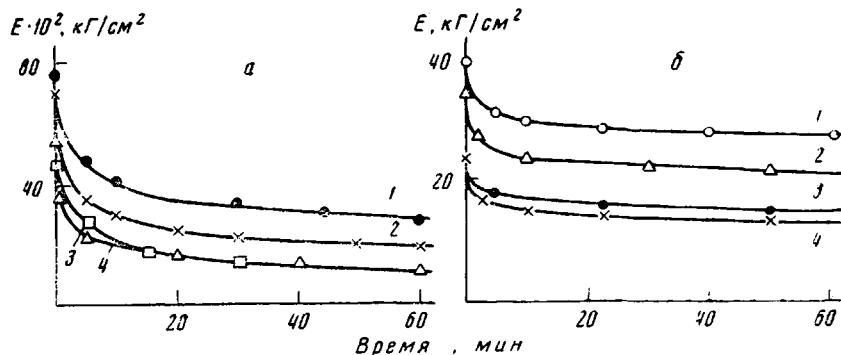


Рис. 1. Кривые релаксации напряжения для ПВХ, пластифицированного 20 (а) и 40 вес.% ДОФ (б) при  $P_{\text{пресс}}=100$  (а) и  $10 \text{ кГ}/\text{см}^2$  (б):

а —  $T_{\text{пресс}}=120$  (1), 130 (2), 140 (3) и  $160^{\circ}$  (4); б —  $25^{\circ}$  (1, 2) и  $70^{\circ}$  (3, 4);  $T_{\text{пресс}}=110$  (1, 3) и  $150^{\circ}$  (2, 4)

Эта зависимость не может быть объяснена неполной коалесценцией зерен полимера, поскольку термостатирование при температуре измерения в течение 4 час. (что значительно превышает длительность релаксационного эксперимента) не привело к сколько-нибудь заметному изменению размеров образцов. Особенности релаксационного поведения ПВХ обусловлены, по нашему мнению, изменением структуры полимерного материала, происходящим в процессе монолитизации. Ранее [4] нами было высказано предположение, что необходимым условием образования монолитного тела из порошкообразного пластифицированного ПВХ является разрушение характерных для него надмолекулярных структур и образование новых, соответствующих данным условиям. Так как образцы охлаждаются под давлением до температуры ниже температуры стеклования полимерной системы на  $10-50^{\circ}$ , то изменения в структуре образца, вызванные давлением и температурой, фиксируются и должны проявиться в релаксационном эксперименте. Монолитные образцы, очевидно, не должны значительно отличаться друг от друга по структуре, чем и объясняется, по нашему мнению, малое отличие релаксационных кривых монолитных образцов.

Эта точка зрения в некоторой степени подтверждается и результатами исследования релаксационного поведения ПММА — аморфного полимера, механизм монолитизации которого в отличие от ПВХ не связан со структурными изменениями. Совпадение релаксационных кривых (рис. 2) свидетельствует о том, что для ПММА изменение степени монолитности образцов при постоянном давлении прессования не оказывает заметного влияния на вязкоупругие свойства этих образцов.

Интересен тот факт, что для системы ПВХ — пластификатор с содержанием пластификатора более 50% уже не наблюдается зависимости

вязкоупругих свойств от температуры прессования (рис. 3). Для того чтобы выяснить, связано ли это явление с изменением структуры пластифицированного ПВХ в указанной области концентраций, нами были получены температурные зависимости равновесного модуля  $E_\infty$  пластифицированного ПВХ (рис. 4). Для системы ПВХ — 40% ДОФ во всем изученном температурном интервале  $E_{\infty,110} > E_{\infty,150}$  и  $E_{\infty,110}$  зависит от температуры в большей степени, чем  $E_{\infty,150}$ . Отрицательный температурный коэффициент  $E_\infty$  свидетельствует о преимущественном вкладе в равновесное напряжение энергетической составляющей.

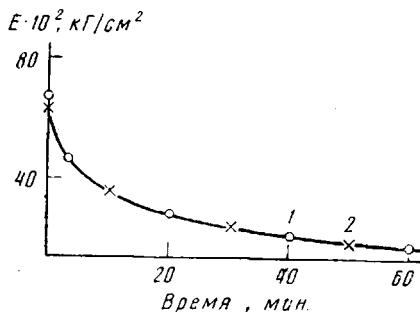


Рис. 2

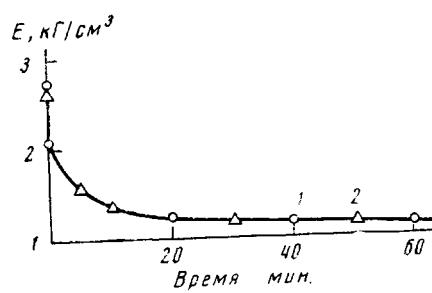


Рис. 3

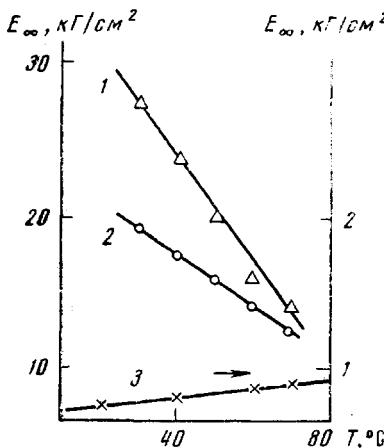


Рис. 4

При содержании пластификатора, равном 50—60%, имеет место переход к положительному температурному коэффициенту. Следовательно, энергетический фактор уже не является доминирующим и существенную роль играет энтропийная составляющая. Следует отметить, что образцы, спрессованные при 150°, являются монолитными в пределах изученных нами концентраций пластификатора. Следовательно, рассмотренные данные позволяют предположить, что в некоторой области концентраций пластификатора (50—60%) имеет место изменение структуры пластифицированного ПВХ. Наиболее удовлетворительно полученные результаты можно объяснить, используя модельные представления о структуре пластифицированного ПВХ, развитые в работе [5].

Структура пластифицированного ПВХ представляет собой фибриллярную сетку, погруженную в сплошную жидкую фазу (при содержании пластификатора более 50%) или содержащую жидкую фазу в виде отдельных замкнутых включений (при содержании пластификатора менее 50%). Количество связанного в фибриллах и свободного пластификатора опреде-

ляется общей концентрацией пластификатора. Поскольку процесс монолитизации неизбежно приводит к отщеплению отдельных макромолекул или частей макромолекул от фибрилл и слиянию их с другими фибрillлярными образованиями [6], следует допустить наличие молекулярных мостиков.

Таким образом, пространственную сетку в пластифицированном ПВХ можно, по крайней мере упрощенно, рассматривать как систему, состоящую из двух типов элементов: набухших фибрилл и молекулярных мостиков. Число мостиков и размеры фибрилл должны в значительной степени зависеть от условий монолитизации.

Изменение структуры пластифицированного ПВХ при введении более 50% пластификатора в очень сильной мере должно сказаться на роли «мостичных» молекул. При содержании пластификатора менее 50% ролью последних в релаксации напряжений можно, очевидно, пренебречь, поскольку сетка не растянута. В полную меру «мостичные» молекулы должны «работать» при содержании пластификатора более 50%, когда их гибкостью будут в значительной степени определяться свойства сетки. Гибкость «мостичных» цепей зависит не только от количества пластификатора, но и от взаимодействия молекул ПВХ с пластификатором, при этом чем лучше в термодинамическом отношении пластификатор, тем более жестки мостики.

При содержании пластификатора выше 50% преобладание энтропийного вклада в деформацию, проявляющееся в температурной зависимости равновесного модуля, действительно может быть объяснено преобладающим участием индивидуальных мостичных цепей.

Поступила в редакцию  
11 VII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Aiken, T. Alfrey, A. Janssen, H. Mark, J. Polymer Sci., 16, 178, 1947.
2. A. T. Walter, J. Polymer Sci., 27, 419, 1958.
3. R. Sabia, F. R. Eirich, J. Polymer Sci., A1, 2497, 1963.
4. Б. П. Штаркман, И. М. Монич, Тр. Третьей межвузовской конференции, Казань, 1972, стр. 217.
5. Б. П. Штаркман, Т. Д. Яцынина, В. Л. Балакирская, Высокомолек. соед., А12, 149, 1970.
6. Б. П. Штаркман, С. С. Воюцкий, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 151, 898, 1963.