

УДК 541.64 : 539.3

ЛЕГИРОВАНИЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ЖЕСТКОЦЕПНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

*Ю. В. Овчинников, Ю. С. Соин, Н. В. Менжицкая,
Г. И. Шилов*

Исследовано влияние малых добавок жесткоцепных полимеров (сополимеров акрилонитрила с винилхлоридом) на свойства пластифицированного ПВХ. Показано, что введение 1–3 вес.% сополимера значительно понижает температуру стеклования и вязкость расплава, улучшает эластичность пластифицированного ПВХ. Резкое изменение свойств системы происходит в области гомогенных смесей до выделения модифицирующей добавки во вторую фазу. Наблюдаемый эффект объясняется ослаблением межмолекулярного взаимодействия в граничных зонах надмолекулярных структур модификатора и матрицы пластифицированного ПВХ.

Модификация полимеров добавками высокомолекулярных соединений является одним из эффективных способов направленного изменения физико-химических и механических свойств полимерных материалов. Теоретические и практические аспекты модификаций достаточно подробно рассмотрены в ряде оригинальных работ [1–4] и обзоров [5–7].

В качестве модификаторов стеклообразных полимеров широкое распространение получили соединения, содержащие в своем составе эластомерный компонент. Наиболее ощутимые результаты достигнуты при сравнительно большом содержании модификатора, образующего в матрице основного полимера вторую фазу.

В случае пластифицированных полимеров явления модификации приобретают некоторую специфичность, обусловленную наличием в системе низкомолекулярного компонента, который может взаимодействовать не только с основным полимером, но и с модифицирующей добавкой и тем самым изменять эффективный параметр взаимодействия смешиваемых полимеров [8].

Одним из интересных проявлений такой специфичности, как будет показано ниже, является модификация пластифицированного ПВХ небольшими добавками жесткоцепных полимеров (легирование), которые сами по себе не являются модификаторами в жестких композициях, но проявляют модифицирующую способность при введении их в систему полимер – пластификатор.

Объектом исследования являлся ПВХ ($M=68 \cdot 10^3$), полученный методом сuspензионной полимеризации. Для модификации пластифицированного ПВХ использовали ряд статистических сополимеров акрилонитрила с винилхлоридом. Сополимеры* получали методом эмульсионной полимеризации по рецептуре и методике, описанной в [9].

Параметр растворимости δ определяли методом ГЖХ [10]. В качестве сорбатов применяли гексан, гептан, октан, бутанол, изопропанол, этиanol и метанол. Измерение эффективной вязкости η_{eff} проводили на капиллярном вискозиметре с капилляром $L/D=5$ при 130° . Температуру стеклования T_g определяли на прессованных таблетках толщиной 2 мм по изменению деформации от температуры при периодически

* Авторы выражают благодарность В. И. Комловатовой за предоставленные образцы сополимеров.

прикладываемой нагрузке. Температурную зависимость диэлектрических потерь $\tg \delta$ исследовали на частоте 1 кГц с помощью моста МЛЕ-1. Морозостойкость пленок T_m , изготовленных из пластифицированного ПВХ, определяли методом Клапа — Берга. Образцы, предназначенные для оценки перечисленных выше свойств, готовили из соответствующих композиций, предварительно перемешанных при 100° и вальцованных при 130° в течение 5 мин.

Обоснованием для выбора сополимеров акрилонитрила с винилхлоридом в качестве легирующей добавки для пластифицированного ПВХ явились следующие соображения. Во-первых, сополимеры акрилонитрил — винилхлорид благодаря наличию полярных функциональных групп Cl и CN, обеспечивающих сильное межмолекулярное взаимодействие, при любом соотношении сомономеров можно классифицировать как жесткоцепные полимеры. Во-вторых, изменения соотношение сомономеров, можно варьировать растворимость сополимера в пластификаторе, что является, как будет показано ниже, немаловажным фактором в модифицирующей способности того или иного сополимера. Сополимеры акрилонитрила плохо совместимы с большинством известных пластификаторов. Для их пластификации обычно используют соединения, содержащие группу SO_2 [11]. Поэтому в качестве пластификатора был выбран нонилоксисульфолан (НС)*, который пластифицирует ПВХ [12] и сополимеры акрилонитрил — винилхлорид ($\delta=8,9—9,5$). Сополимеры с величиной $\delta>9,5$, т. е. содержащие в своем составе большое количество звеньев акрилонитрила, почти не растворимы в нонилоксисульфолане. В связи с этим в качестве модификаторов выбрали сополимеры с параметрами $\delta=8,9—9,5$, близкими к параметру растворимости ПВХ (таблица).

Отметим, что выбранные нами сополимеры не совместимы с ПВХ и только благодаря общему растворителю, уменьшающему эффективный параметр взаимодействия смесей полимеров [8], представляется возможным получить однофазную трехкомпонентную систему ПВХ — пластификатор — модификатор.

На рисунке, а—в показано влияние модифицирующих добавок на вязкость, температуру стеклования T_c и морозостойкость пластифицированного ПВХ. Как видно, не все сополимеры, растворимые в нонилоксисульфолане, проявляют одинаковый эффект в изменении свойств пластифицированного ПВХ. Сополимер 5, близкий по составу и параметру растворимости к ПВХ, не оказывает сколько-нибудь заметного влияния ни на одно из изученных свойств. В то же время сополимер 3, имеющий такой же параметр δ , но существенно отличающийся по соотношению сополимеризуемых компонентов, является эффективным модификатором пластифицированного ПВХ. Еще более весомый вклад в изменение свойств вносит сополимер 4, с параметром δ , более отличающимся от ПВХ. Для последних двух сополимеров четко вырисовывается одна и та же закономерность — при введении их в систему уже в небольших количествах понижается вязкость и T_c , улучшается морозостойкость материала. Наибольшее влияние на свойства пластифицированного ПВХ оказывает модификатор, отличающийся от ПВХ как по составу, так и по параметру растворимости (в пределах совместимости сополимера с пластификатором).

С изменением состава сополимера меняется не только параметр растворимости, но и параметр взаимодействия его с пластификатором, что в значительной степени определяет совместимость тройной системы [13] и условия разделения системы на две фазы. При приближении к двухфазному состоянию в гомогенном растворе полимеров идут процессы структурообразования [14], т. е. образование второй фазы подготавливается задолго до расслоения системы. На начальной стадии образования второй фазы имеет место появление свободного избыточного объема в межфазных областях, что приводит к изменению релаксационных свойств системы [15].

Высказанные выше соображения могут служить отправным моментом в объяснении явления понижения η_{ff} , T_c и T_m . В нашем случае в области, близкой к фазовому разделению, хотя и не наблюдается видимого разделения системы полимер — пластификатор — модификатор на две макроскопические фазы, однако подготовлены предпосылки для такого разделения. Ввиду крайне ограниченной растворимости сополимеров акрилонитрил — винилхлорид в системе ПВХ — НС на микроуровне образуются более или

* Авторы выражают благодарность Т. Э. Безменовой за предоставленный образец пластификатора.

менее сложные надмолекулярные структуры слабо пластифицированного модификатора, вкрапленные в матрицу пластифицированного ПВХ. В макроскопическом смысле эти формирования нельзя отнести к новой фазе, но тем не менее их образование играет немаловажную роль. Границные зоны надмолекулярных структур модификатора и матрицы пластифицированного ПВХ характеризуются меньшим межмолекулярным взаимодействием по сравнению с частями системы в объеме, что с точки зрения облегчения релаксационных процессов в этих зонах эквивалентно появлению избыточного свободного объема.

Принципиально и важно то, что изменение изученных свойств происходит в сравнительно узком интервале изменения концентрации сополимера, в области составов, предшествующих разделению системы на две макроскопические фазы, т. е. область составов, в которой наблюдается эффект модификации, соответствует однофазной трехкомпонентной системе.

Параметры растворимости сополимеров винилхлорид (ВХ) – акрилонитрил (АН)

Образец, №	Состав сополимера, вес. %		δ , (кал/см ³) ^{0,5}	Растворимость в пластификаторе
	ВХ	АН		
1	—	100	12,6	Не растворяется
2	22	78	10,6	»
3	42	58	9,4	Растворяется
4	53	47	9,0	»
5	97	3	9,3	»
6	100	—	9,4	»

При содержании сополимера 1,5–6,0 вес. % образцы исследуемых систем начинают заметно мутнеть. Последнее связано с образованием фазы модификатора (по данным фотоколориметрии, светопропускание образцов снижается с 80 до 43% (рисунок, δ)). Этому моменту соответствует ухудшение морозостойкости и повышение вязкости пластифицированного ПВХ *.

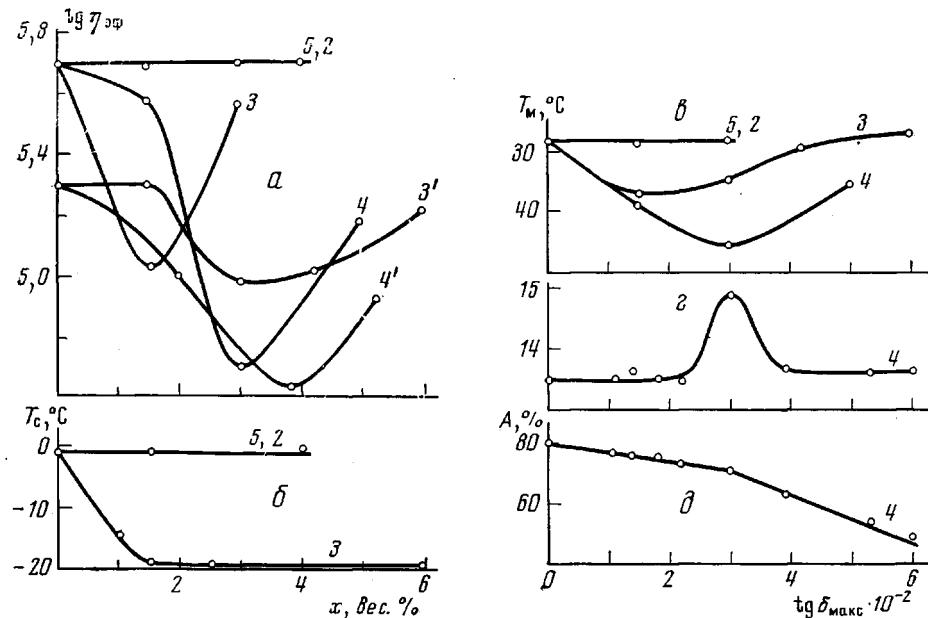
С целью подтверждения того факта, что при введении небольших количеств жесткоцепного полимера имеет место изменение релаксационных свойств пластифицированного ПВХ, мы обратились к измерению диэлектрических потерь смесей ПВХ с одним из исследованных сополимеров, поскольку по изменению величины максимума дипольно-сегментальных потерь на кривой $\text{tg } \delta = f(T)$ можно судить об изменении подвижности релаксирующих элементов системы [16].

На рисунке, ε представлена зависимость $\text{tg } \delta_{\max}$ для системы ПВХ – НС – модификатор от количества добавленного сополимера (образец 4). Обращает на себя внимание ярко выраженный всплеск максимума дипольно-сегментальных потерь именно в области концентраций, предшествующей выделению сополимера в самостоятельную фазу. Подтверждением сказанного является довольно хорошая корреляция между положением максимума $\text{tg } \delta_{\max}$ и положением точки перегиба на кривой светопропускания, соответствующей началу видимого помутнения образцов (рисунок, δ). Повышение максимума дипольно-сегментальных потерь обусловлено увеличением количества релаксирующих групп (сегментов) в единице объема исследуемого материала [17], что, по нашему мнению, является следствием ослабления межмолекулярного взаимодействия в системе ПВХ – НС – сополимер согласно изложенным выше представлениям.

На основании рассмотренных экспериментальных данных можно прийти к важному выводу. Как хорошая, так и очень плохая совместимость

* Влияние больших количеств сополимера нами не рассматривалось.

модификатора с пластифицированным ПВХ не приводит к изменению его свойств (в интервале исследованных концентраций). Наибольший эффект малых добавок может быть получен при использовании таких модификаторов, которые в общем случае имеют весьма ограниченную растворимость в системе ПВХ – пластификатор. Действительно, добавка сополимера 2, не растворимого в пластификаторе, равно как и сополимера 5, хорошо совмещающегося с пластификатором и пластифицированным ПВХ, практически не отражается ни на одном из изученных свойств (рисунок, а–б). Надо полагать, отмеченная особенность не является спецификой только



Влияние количества модифицирующих добавок сополимера x на вязкость (а), T_c (б), морозостойкость (в), диэлектрические свойства (г) и светопропускание модифицированного ПВХ (г). Содержание ионилоксисульфолана 36 (а 3–5, в–г), 41 (а 3', 4') и 30 вес. % (б). Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице

пластифицированного ПВХ и изученных сополимеров, а охватывает широкий круг пластифицированных полимеров.

На основании изложенных представлений вытекает одно из интересных соображений. Жесткоцепные полимеры будут являться не менее эффективными легирующими добавками, чем полимеры с гибкими цепями, так как в данном случае эффект модификации достигается не столько за счет собственной гибкости полимерной цепи модификатора, сколько за счет способности его к структурообразованию.

Легирование малыми добавками с успехом может быть использовано при создании материалов с заданным комплексом свойств, когда одни свойства, например физико-механические, не изменяются, а другие могут быть существенно улучшены. Более того, представляется возможным улучшить такие важные свойства, которые труднее всего поддаются направленному изменению. Например, введение в систему ПВХ – НС всего 1,5–3,0 вес. % жесткоцепного полимера улучшает морозостойкость, определенную методом Клаша – Берга, на 20–24°, что эквивалентно увеличению количества пластификатора на 10 %. При этом вязкость расплавов модифицированного ПВХ понижается на порядок по сравнению с соответствующими контрольными образцами. Заметим для сравнения, что подобный или даже несколько меньший эффект (повышение морозостойкости на 10–13°) получен при модификации пластифицированного ПВХ большими количествами акриловых полимеров (20 вес. %) [18].

Таким образом, легирование систем полимер-пластификатор небольшими добавками высокомолекулярных соединений, не образующих в этих системах вторую фазу, является одним из многообещающих путей направленного изменения физико-химических свойств пластифицированных полимеров.

Поступила в редакцию
13 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Докл. АН СССР, 205, 635, 1972.
2. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1972, 395.
3. Т. S. Gantscheva, M. A. Natow, Plaste und Kautschuk, 21, 96, 1974.
4. M. Dimitrov, Batky Magdolne, Plaste und Kautschuk, 19, 660, 1972.
5. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А17, 2358, 1975.
6. H. Tlusta, J. Zelinger, Chem. listy, 65, 1143, 1971.
7. C. Vasile, N. Asandei, Stutii si cercetări chim. Acad. RSR, 16, 848, 1968.
8. В. Н. Кулезнёв, В кн. Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974, стр. 10.
9. Ю. В. Овчинников, В. П. Стесиков, Л. В. Ступень, Высокомолек. соед., Б15, 278, 1973.
10. А. Г. Гроздев, Б. М. Степанов, Высокомолек. соед., Б17, 907, 1975.
11. К. Тиниус, В кн. Пластификаторы, «Химия», 1964, стр. 534.
12. Н. К. Мошинская, Н. Н. Будинская, И. И. Буряк, Т. Э. Безменова, Дорофеева, Пласт. массы, 1970, № 2, 43.
13. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, Высокомолек. соед., А18, 1175, 1976.
14. А. А. Тагер, С. А. Вишков, В. М. Андреева, Т. В. Сепачева, Высокомолек. соед., А16, 9, 1974.
15. Ю. С. Липатов, В. А. Виленский, Высокомолек. соед., А17, 2069, 1975.
16. В кн. «Электрические свойства полимеров», под ред. Б. И. Сажина, «Химия», 1970, стр. 242.
17. Ф. Эме, В кн. Диэлектрические измерения, «Химия», 1967.
18. I. T. Lutz, Jr., Fillers and Reinforc. Plast., Washington, 1974, p. 61.