

УДК 541.64:542.952

**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТАМИ**

*Горшков В. С., Берлин А. А., Глотова Н. А.,
Шапиро Т. М., Комлев В. К., Межиковский С. М.*

В результате изучения модификации пластизолей ПВХ олигоэфир-акрилатами (ОЭА) в процессе их совместной термообработки выделены и идентифицированы новые структуры. Совокупностью физико-химических методов определены состав и свойства этих структур. Показано, что они характеризуются постоянством элементного состава, определенной степенью кристалличности, повышенной термостойкостью, нерасторимостью в известных органических растворителях. Можно предположить, что изученные структуры образуются за счет взаимодействия между цепочками ПВХ и сеткой ОЭА.

Модификация свойств линейных термопластов полимеризационно-способными олигомерами (ПСО) в процессе переработки (принцип «временной пластификации») имеет большое научное и прикладное значение [1]. Одна из важнейших проблем развивающегося направления — корреляция структуры и свойств таких композитов.

Известно [2—4], что превращения олигоэфиракрилатов (ОЭА) в концентрированных средах в зависимости от природы полимерной матрицы, свойств ПСО и условий осуществления процесса приводят к созданию структур различного типа. Показано [1], что при термических воздействиях на неравновесную систему ПВХ—ОЭА — инициатор радикальной полимеризации образуются распределенные в матрице ПВХ: а) включения микрогетерофазы гомополимера ОЭА (синтез сетчатого наполнителя); б) фрагменты трехмерной сетки ОЭА, включающие иммобилизованные линейные молекулы ПВХ (типа «эмейка в клетке»). Предполагается также образование трехмерно-привитых сополимеров ОЭА и ПВХ, в которых сетчатый полимер соединен с цепями ПВХ химическими связями.

Продукты превращения ПСО в разбавленных полимер-олигомерных системах, какими являются пластизоли ПВХ, модифицированные ОЭА, практически не исследованы [3—5].

Ранее [6] нами было показано, что при хранении пластизолей, модифицированных ОЭА, протекают процессы частичного превращения ПСО, вызывающие изменение реологических свойств паст. Было высказано предположение, что при нормальных температурах в условиях высокого разбавления реакционноспособной компоненты (ОЭА) нереакционноспособным пластификатором — диоктилфталатом (ДОФ) процесс превращения ОЭА в пластизоле ограничивается образованием разветвленного растворимого β -полимера.

Представляло интерес изучить состав и структуру продуктов, образующихся в результате термической обработки пластизолей ПВХ, модифицированных ОЭА.

Объектами исследования служили отверженные пластизоли на основе эмульсионного ПВХ марки Е62, свойства и характеристики которого описаны ранее [6],

и пластификатор — диоктилфталат (ГОСТ 8728-66). Использование ОЭА линейной и разветвленной структуры среднего молекулярного состава — три-(оксиэтилен)- α , ω -диметакрилата (ТГМ-3) и α -триметакрил- ω -метакрилпентаэритрит-ди-(диметакрилпентаэритритадипината) (7-20) позволило варьировать функциональность ПСО.

Данные, приведенные в настоящей работе, относятся только к композициям, в которых на 100 вес.ч. ПВХ вводили 47 вес.ч. ДОФ и 20 вес.ч. ОЭА. Содержание инициатора радикальной полимеризации — трет.бутилпербензоата — 1% по весу ОЭА. Способ получения пластизолей описан в [7].

Пленки готовили путем напесения слоя (2,0–2,5 мм) свежеприготовленного пластизоля на стеклянные пластиинки и последующей их термообработкой на воздухе при 170 и 190° в течение 15 и 10 мин. соответственно.

Гель-фракции продуктов отверждения выделяли кипячением образцов в течение 18 час. в циклогексаноне или его смеси с ацетоном в соотношении 3:2. Затем образцы выдерживали 6 час. в парах растворителя и сушили в вакууме до постоянного веса при 70°.

Предварительными опытами было установлено, что смесь циклогексанона с ацетоном (3:2) является наиболее эффективным растворителем из исследованных (ацетон, циклогексанон, ТГФ), обеспечивающим наиболее полное вымыывание незаполимеризовавшихся продуктов из трехмерной сетки ОЭА.

Состав и структуру гель-фракции изучали методами элементного анализа [8], ИК-спектроскопии [9] и термографии. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре УР-10 в области частот 400–4000 см⁻¹. Образцы препарировали методом таблетирования. Расчет результатов проводили согласно [9]; термографические исследования — в воздушной среде в интервале температур 25–300°. Навеска образца 100 мг; скорость подъема температуры 2,3 град/мин.

В отличие от пленок, полученных на основе эталонного (в отсутствие ОЭА) пластизоля ПВХ, которые полностью растворяются при комнатной температуре в циклогексаноне за 3–4 часа, пленки, модифицированные ОЭА, образуют устойчивые гель-фракции постоянного состава, не растворяющиеся при кипячении в течение 6 суток в наиболее эффективных органических растворителях.

Как показал микроскопический анализ различных образцов эталонных и модифицированных пленок и их гель-фракций, химические превращения, протекающие при термообработке системы, приводят к образованию «армирующей» сетки, которая фиксирует ячеистую структуру желированного пластизоля с четкими границами ячеек разных размеров. Эти граничные образования свидетельствуют, по-видимому, о возникновении новой фазы, что подтверждается данными по относительному и элементному составу гель-фракций желированных пластизолов.

Таблица 1

Результаты анализа гель-фракций, выделенных из модифицированных пленок ПВХ

Модификаторы	Соотношение модификаторов	Т. желирования, °C	Содержание гель-фракций (вес.%) после		Элементный состав			ПВХ/ОЭА
			циклогексанона	циклогексанона + ацетона	C	H	Cl	
ТГМ-3	—	170	12,13	—	52,76	7,92	13,46	0,3
»	—	170	—	8,06	51,94	7,54	16,12	0,4
»	—	190	—	6,15	51,17	7,07	20,64	0,6
ТГМ-3+7-20	5:1	190	14,4	—	53,95	6,93	14,04	0,3
То же	5:1	190	—	4,32	50,91	7,21	13,88	0,3
»	1:1	170	8,83	—	53,95	7,14	13,34	0,3
»	1:1	190	—	11,97	49,57	6,96	21,52	0,6
ТГМ-3 (отверженный)	—	170	—	90,80	57,59	7,64	—	
ТГМ-3 (без инициатора ТБПБ *)	—	170	Растворяется					
Эталонный пластизоль ПВХ	—	170	»					
То же+ТБПБ ПВХ	—	170	»		37,51	4,95	56,88	

* ТБПБ — трет.бутилпербензоат.

Действительно, как следует из табл. 1, в зависимости от природы ОЭА, температурных условий отверждения и других факторов, содержание нерастворимой фракции в пленках колеблется от 4 до 15 вес.% *, причем на долю компонента ПВХ в гель-фракциях приходится 25–40 %. Отнести возникновение нерастворимой фракции ПВХ за счет образования поперечных связей С–С вследствие дегидрохлорирования ПВХ при термообработке, что предполагается в [10], или в результате инициированного ТБПБ сплавления цепей ПВХ в данном случае нельзя, так как при контрольной (в отсутствие ОЭА) постановке эксперимента продукты термообработки оказались полностью растворимыми (табл. 1).

С другой стороны, если в пластизоль ввести заранее отвержденный ТГМ-3 (глубина полимеризации ~90%, размер частиц 0,05–0,1 мкм), то гель-фракция таких пленок практически не содержит ПВХ (найдено всего 1,0–1,5 % хлора). Это обстоятельство также указывает на то, что образование новой фазы протекает лишь при совместной термообработке ПВХ и жидких ОЭА.

Таким образом, результаты элементного анализа указывают на то, что при отверждении ОЭА в среде пластизола ПВХ образуются сложные структуры — продукты взаимодействия ПВХ и ОЭА. Этот вывод подтверждается при исследовании указанных систем другими методами.

Так, большая по сравнению с механическими смесями того же состава и составляющими их компонентами термическая и термоокислительная стабильность гель-фракций (табл. 2) указывает на образование более прочных связей и соответственно структур, формирующихся при взаимодействии ПВХ и ОЭА.

ИК-спектральные исследования также подтверждают этот вывод. Как можно видеть из рисунка, ИК-спектры гель-фракций модифицированных пленок, аналогичных механическим смесям и исходных компонентов значительно разнятся формой и интенсивностью полос поглощения в интервале частот 1400–1500 см⁻¹. ИК-спектры нерастворимой части модифицированных пленок (гель-фракций после 18 час. кипячения в смеси циклогексанона и ацетона) характеризуются расщеплением полос поглощения в указанной области и появлением пиков при 1400, 1460 и 1480 см⁻¹, отсутствующих в других спектрах.

Это расщепление, по-видимому, связано с дополнительным межплоскостным взаимодействием СН-групп олигоэфирных блоков, и является следствием «кинетически» выгодного [11] расположения олигомерных молекул α,ω -диметакрилаттриоксиэтиленгликоля в пластизольной среде, приводящего к образованию упорядоченных областей, фиксируемых полимеризацией (сополимеризацией) ОЭА.

Тот факт, что отмеченное расщепление отсутствует в механических смесях (рисунок, кривая 4), свидетельствует о несомненном влиянии матрицы полимера на процесс химического превращения ОЭА в пластизоле ПВХ. Действительно, глубина полимеризации ОЭА в пластизольной среде выше, чем при полимеризации в блоке: интенсивность полос поглощения связей С=С (1640 см⁻¹) в спектрах гель-фракций значительно

Таблица 2

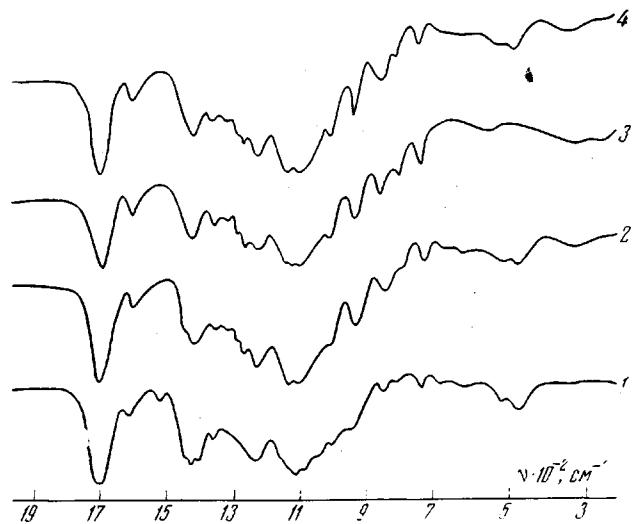
Температура начала термоокислительной деструкции компонентов, механических смесей и гель-фракций

Составляющие компоненты	T _d , °C
ПВХ	180–220
ТГМ-3	220
ТГМ-3+7-20 (4:1)	222
Механические смеси:	
ПВХ+ТГМ-3 (1:3)	222
ПВХ+(ТГМ-3+7-20) (1:3)	222
Гель-фракции:	
ПВХ+ТГМ-3 (1:3)	>250
ПВХ+(ТГМ-3+7-20) (1:3)	>250

* Отметим, что максимально возможное образование нерастворимой части за счет только полной трехмерной гомополимеризации ОЭА при заданном его содержании составляет ~12%.

ниже, чем в спектрах гомополимера и механических смесях того же состава (рисунок). Это хорошо коррелирует с известными результатами влияния полимерных добавок на кинетику отверждения ОЭА [11].

Возрастание степени упорядоченности или некоторой «кристалличности» гель-фракции по сравнению с исходными компонентами, возможно, также связано с тем, что поле молекулярных сил, возникающее на



ИК-спектры гель-фракции, выделенной из пленки состава ПВХ+ДОФ+ТГМ (1); ПВХ (2); отверженного ТГМ-3 (3) и механической смеси ПВХ и отверженного ТГМ-3 (4)

границе раздела фаз ПВХ и ОЭА в среде пластизола, оказывает ориентирующее действие на структурообразование ОЭА и способствует образованию упорядоченных структур.

Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что неразделимость цепей ПВХ и сетчатых отверженных ОЭА в гель-фракциях обусловлена взаимодействием, реализующимся в процессе полимеризации олигомера в среде пластифицированного ПВХ.

ВНИИстройполимер
Институт химической
Физики АН СССР

Поступила в редакцию
29 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, С. М. Межиковский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 21, 531, 1976.
2. С. Н. Ильин, Ю. М. Николаева, Т. К. Шапошникова, Н. К. Борамбай, Пласт. массы, 1973, № 10, 76.
3. G. F. Cooperthwaite, SPE Journal, 29, 56, 1973.
4. В. С. Лебедева, Л. И. Покровский, Н. П. Ротенберг, Л. А. Рыхова, Пласт. массы, 1973, № 12, 35.
5. В. С. Горшков, Т. М. Шапиро, Л. К. Шашкова, В. К. Комлев, Пласт. массы, 1975, № 8, 55.
6. Т. М. Шапиро, В. С. Горшков, Н. А. Глотова, В. К. Комлев, А. А. Берлин, С. М. Межиковский, Высокомолек. соед., А20, 420, 1978.
7. В. С. Горшков, Т. М. Шапиро, Л. К. Шашкова, В. К. Комлев, Ж. строит. мат., 1977, № 12, 24.
8. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, «Химия», 1967.
9. М. М. Могилевич, Н. Д. Прищепина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1972, № 3, 47.
10. Г. П. Михайлов, Д. М. Маркелланов, Ю. Я. Гоглиб, А. М. Лобанов, Б. З. Волчек, Высокомолек. соед., А9, 1040, 1967.
11. A. A. Berlin, Europ. Polymer J., 9, 728, 1973.

• ON THE INTERACTION OF PLASTICIZED POLY(VINYL CHLORIDE)
WITH OLIGOESTER ACRYLATES

*Gorshkov V. S., Berlin A. A., Glotova N. A.,
Shapiro T. M., Komlev V. K., Mezhikovskii S. M.*

S u m m a r y

The investigation of the modification of PVC plastisols by oligo ester acrylates (OEA) during heat treatment of their compositions led to isolation and identification of new structures. The composition and properties of these structures were determined by some physico-chemical methods used in conjunction. The new structures are characterized by constant composition, increased thermal stability, insolubility in known organic solvents. They can be assumed to be formed by incorporation of linear PVC molecules into the cages of cured OEA (clathrate polymers), or by chemical interaction between PVC chains and OEA network.