

УДК 541(64+42):539.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ  
ОТВЕРЖДЕНИЕМ ПЛАСТИЗОЛЬНОЙ СИСТЕМЫ,  
МОДИФИЦИРОВАННОЙ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ  
ОЛИГОМЕРАМИ**

*Горшков В. С., [Берлин А. А.], Шапиро Т. М.,  
Глотова Н. А., Илюмов Д. Б., Комлев В. К.,  
Межиковский С. М.*

Изучены свойства пленок, полученных из пластизолей ПВХ, модифицированных олигоэфиракрилатами. Обнаружена экстремальная зависимость температуры стеклования  $T_g$  и температуры текучести  $T_t$  отверждений термореактивных пластизолей ПВХ от концентрации полимеризационноспособного компонента. Показано, что реологические, термомеханические и физико-механические свойства пластифицированного ПВХ зависят от степени полимеризации олигоэфиракрилатов в условиях разбавления переакционноспособным диоктилфталатом. Выяснена роль функциональности олигоэфиракрилата. Дано гипотетическое объяснение найденным закономерностям с позиций протекания процесса сеткообразования через стадию  $\beta$ -полимеризации и микрогетерогенности полимер-олигомерной системы.

Сравнительно низкие физико-механические показатели материалов, получаемых отверждением пластизолей ПВХ, а также их недостаточная термо-, тепло- и хемостойкость являются следствием, как правило, низкой прочности «физической» сетки образуемой цепными макромолекулами ПВХ и их надмолекулярными образованиями [1].

Одни из возможных путей улучшения свойств материалов из пластифицированного ПВХ основан на введении в состав пластизоля кроме обычного пластификатора реакционноспособного компонента, обеспечивающего на стадии желатинизации системы создание пространственной сетки, связанной (при благоприятных условиях) с молекулами основного полимера ковалентными связями.

Для рассматриваемых систем роль реакционноспособного компонента («временного пластификатора» [2]) сводится, с одной стороны, к регулированию вязкостных свойств пластизоля на стадии получения и хранения [3], а с другой стороны — к модификации физико-химических свойств отверженного пластизоля за счет способности «временного пластификатора» к реакциям трехмерной полимеризации [4].

В качестве таких реакционноспособных пластификаторов широкое распространение в последнее время получили полифункциональные мономеры и олигомеры акрилового ряда [5–8], в частности структурно-регулярные олигоэфиракрилаты [4, 9–14]. Однако свойства ПВХ-пластизолей, модифицированных реакционноспособными олигомерами, изучены недостаточно.

Настоящая работа посвящена изучению комплекса физико-химических свойств пленок, полученных отверждением пластизольной системы, модифицированной полимеризационноспособными олигоэфиракрилатами.

В работе использовали эмульсионный пастообразующий ПВХ марки Е-62, диоктилфталат и олигоэфиракрилаты разной функциональности: три(оксизиленгликоль)  $\alpha$ -,  $\omega$ -диметакрилат (ТГМ-3) и  $\alpha$ -тритметакрил- $\omega$ -метакрил-пентаэритрит-ди-

(диметакрилпентаэритритадипинат) (продукт I), подробно описанные в работе [15]. В качестве инициатора в систему вводили третибутилпербензоат в количестве 0,5 вес.% в пересчете на олигоэфиракрилат. Способы приготовления пластизольных композиций описаны в работе [3].

Из них готовили пленки, которые подвергали термообработке по ранее описанной методике [16]. Перед испытаниями все образцы выдерживали не менее двух суток при комнатной температуре.

Термомеханические характеристики пленок определяли на приборе типа обращенных весов Каргина при скорости нагревания 1,2 град/мин и напряжении 125 кН/м<sup>2</sup> по общепринятой методике [17]. Погрешность при термомеханических определениях не превышала 2–3°.

Физико-механические показатели модифицированных ПВХ-пленок определяли на разрывной машине РМ-250 при комнатной температуре и скорости растяжения 100 мм/мин. Рассчитывали среднеарифметическую величину из пяти параллельных измерений, причем расхождение в этих измерениях не превышало 10%.

Деформацию при постоянной нагрузке отверженных ПВХ-пленок определяли в условиях плоско-параллельного сдвига на приборе ЭПИРС-2 [18]. Температура испытаний для этой серии опытов на основании исследования термомеханических свойств ПВХ-пленок была выбрана приблизительно в середине интервала высокогоэластичности и составляла 80°. Деформацию сдвига как функцию времени регистрировали при фиксированной сдвиговой нагрузке. Исследованный интервал напряжения сдвига составлял 20–120 кН/м<sup>2</sup>. По кривым «нагрузка – разгрузка» с помощью уравнения Ребиндера – Михайлова [19]

$$\gamma = \frac{\tau}{G_1} + \frac{\tau}{G_2} \left( 1 - e^{-\frac{G_2}{\eta_2} t} \right) + \frac{\tau - \tau_k}{\eta_1} t,$$

где  $\gamma$  – относительная деформация,  $\tau$  – действующее напряжение сдвига,  $t$  – время действия (текущая координата),  $G_1$  – условномгновенный модуль сдвига,  $G_2$  – модуль высокогоэластичности,  $\eta_1$  – пластическая вязкость,  $\eta_2$  – вязкость высокогоэластичности,  $\tau_k$  – предельное напряжение сдвига, определяли константы, описывающие упругие, эластические и пластические свойства исследуемых систем, а также период релаксации  $\theta = \eta_2/G_2$ . В каждом случае проводили не менее 15–20 параллельных определений, и погрешность измерений не превышала 20%.

На рис. 1 приведены типичные термомеханические кривые, полученные для эталонного (67 вес. ч. диоктилфталата на 100 вес. ч. ПВХ) и модифицированного (40 вес. ч. ТГМ-3 и 27 вес. ч. диоктилфталата на 100 вес. ч. ПВХ) образцов, термообработанных при 170° в течение 15 мин\*. Как можно видеть, при заданном содержании олигоэфиракрилата (40 вес. ч.) температурная область высокогоэластичности у модифицированного ПВХ шире, чем у эталонного. Этот факт, на первый взгляд, противоречит данным работы [11], в которой было обнаружено, что введение олигоэфиракрилата в ПВХ приводит к уменьшению деформируемости в высокогоэластической области и к уменьшению самого интервала высокогоэластичности. Это несоответствие кажущееся: в работе [11] химические превращения олигоэфиракрилата осуществлялись в матрице ПВХ в отсутствие нереакционноспособного разбавителя. Возможные в этих условиях химические процессы гомополимеризации олигоэфиракрилата и сополимеризация с ПВХ и приводят к образованию жесткого неэластичного продукта [4].

В настоящей же работе химические превращения олигоэфиракрилата протекают в условиях значительного разбавления системы химически инертным пластификатором – диоктилфталатом (ДОФ), что, согласно современным представлениям о сеткообразовании [21], должно оказывать существенное влияние как на сам процесс трехмерной полимеризации, так и на структуру и свойства образующихся продуктов. По-видимому, в рассматриваемом случае образование завершенной жесткой трехмерной структуры становится затруднительным, и в некоторых условиях можно ожидать даже образования систем более эластичных чем эталонные. О правомерности такого подхода свидетельствуют приведенные ниже данные по изучению свойств модифицированных ПВХ-пленок в стеклообразном, высокогоэластическом и вязкотекучем состояниях.

\* По данным ИК-спектроскопии в этих условиях глубина превращения олигоэфиракрилата составляет ~90%; глубину превращения оценивали согласно работе [20].

В связи с этим отметим прежде всего некоторые особенности термомеханических, физико-механических и реологических свойств модифицированных систем, вытекающие из экспериментальных данных.

На рис. 2 приведены зависимости термомеханических параметров систем ПВХ — диоктилфталат — олигоэфиракрилат от соотношения олигоэфиракрилат : диоктилфталат. Как видно (рис. 2, а), температура стеклования сравнительно мало зависит от концентрации линейного ТГМ-3, хотя следует отметить, что при дозировке 5–10 вес. ч. олигомера  $T_c$  несколько

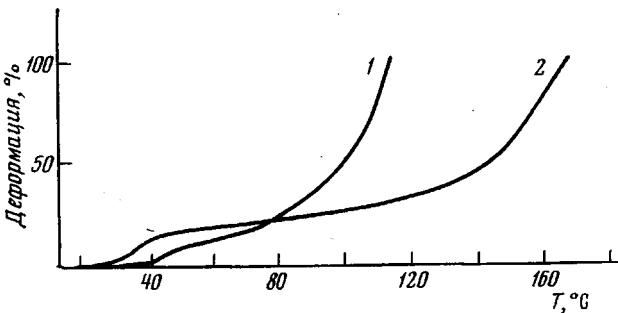


Рис. 1. Термомеханические кривые пластифицированной немодифицированной пленки ПВХ (1) и пленки, модифицированной ТГМ-3 (40 вес. ч. на 100 вес. ч. ПВХ) (2)

возрастает, а лишь затем уменьшается по мере роста концентрации олигоэфиракрилата (кривая 1). Эта тенденция особенно заметна при низких температурах термообработки ( $150^\circ$ ) \* (кривая 2). Использование смеси линейного (ТГМ-3) и разветвленного (продукт I) олигоэфиракрилатов вызывает значительное (на  $\sim 15^\circ$ ) повышение  $T_c$  при малых дозировках последнего и заметное ее уменьшение при больших концентрациях модификатора (кривая 3).

Концентрационная зависимость  $T_{\text{ел}}$  (рис. 2, б) также проходит через максимум, но в этом случае влияние разветвленности олигоэфира сказывается в меньшей степени.

В противоположность  $T_c$  и  $T_{\text{ел}}$  зависимость  $T_t$  от соотношения олигомер : диоктилфталат (рис. 2, в) имеет минимум при малых дозировках олигоэфиракрилата и возрастает с ростом его концентрации.

В серии опытов, где весовое содержание олигомера сохраняли постоянным (20 вес. %), а меняли общую функциональность системы (варьировали соотношение ТГМ-3 : продукт I), было обнаружено (рис. 3), что  $T_c$  практически не зависит от соотношения реакционноспособных олигомеров различной структуры, в то время как  $T_{\text{ел}}$  незначительно возрастает, а  $T_t$  падает по мере роста доли полифункционального олигомера.

Исследование механических свойств \*\* модифицированных образцов показало (табл. 1), что зависимость предельных характеристик разрывного напряжения ( $\sigma_p$ ) и относительной деформации  $l_{\text{отн}}$  от содержания олигоэфиракрилата в системе носит сложный характер.

Хотя в целом в исследованном интервале дозировок олигомера при увеличении концентрации реакционноспособного компонента имеется тенденция роста  $\sigma_p$ , однако можно отметить, что при малых дозировках (менее 10 вес. ч.) разрывное напряжение несколько уменьшается.

Величина  $l_{\text{отн}}$  имеет тенденцию к уменьшению с ростом содержания олигоэфиракрилата в системе, однако и здесь наблюдается сложный характер зависимости (табл. 1).

\* По данным ИК-спектроскопии в этом случае глубины превращения олигоэфиракрилата несколько ниже, чем при  $170^\circ$  и в точке максимума составляют 80 и 90% соответственно.

\*\* Испытания проводили при  $20-22^\circ$ , т. е. ниже  $T_c$  образцов.

Таблица 1

**Прочностные показатели ПВХ-пленок, модифицированных ТГМ-3  
и смесью ТГМ-3 с продуктом I**

Модификатор	Содержание		Температура отверждения, °C	Механические показатели	
	модификатора	диоктилфталата		прочность, кГ/см <sup>2</sup>	относительное удлинение при разрыве, %
	г/100 г ПВХ				
ТГМ-3	0	67	150	25	105
	5	62	150	30	105
	10	57	150	50	125
	20	47	150	70	105
	0	67	170	50	160
	5	62	170	45	160
	10	57	170	50	130
	20	47	170	75	185
	30	37	170	80	90
	40	27	170	170	10
Продукт I – ТГМ-3 (1 : 4)	5	62	170	45	165
	10	57	170	75	195
	20	47	170	100	130
	30	37	170	90	80
Продукт I – ТГМ-3 (2 : 1)	20	47	170	65	145
То же (1 : 4)	20	47	170	100	135
» (1 : 2)	20	47	170	85	145
» (1 : 4)	20	47	170	100	130
» (1 : 5)	20	47	170	75	120
ТГМ-3	0	67	190	65	230
	20	47	190	98	175
Продукт I – ТГМ-3 (1 : 4)	5	62	190	55	240
	10	57	190	60	235
	20	47	190	86	170
	30	37	190	75	110

Исследование механических свойств пленок, имеющих постоянный состав (20 вес. % олигомера), но отверженных при разных температурах (рис. 4), показало, что с увеличением температуры отверждения растут значения  $\sigma_p$  и  $l_{\text{отв}}$ . Это, по-видимому, указывает на то, что при высоких температурах термообработки в большей степени образуются прочные трехмерные структуры, являющиеся, как полагают авторы в работе [16], продуктом взаимодействия ПВХ и олигоэфириакрилата.

Интересно, что для образцов пленок, в которые был введен предварительно отверженный и измельченный полиэфириакрилат (20 вес. %), предельная величина относительной деформации и величина разрывного напряжения образцов оказалась намного ниже, чем тех, где отверждение олигомера протекало в процессе желирования пластизоля. Причем если  $\sigma_p$  для образцов, содержащих 20 вес. % предварительно отверженного ТГМ-3, практически совпадало с предельной величиной разрывного напряжения эталонного образца, то значение  $l_{\text{отв}}$  последнего оказалось значительно выше, чем у пленки, содержащей сетчатый полиэфириакрилат. Этот факт, как и результаты, полученные нами ранее [16], свидетельствует о том, что продукт, образующийся в матрице ПВХ в процессе химических превращений олигоэфириакрилата, играет не столько роль наполнителя, сколько спивающего агента (приводит к созданию пространственно-сетчатой структуры более прочной, чем у эталонного пластизоля).

Реологические свойства модифицированных систем подтверждают это предположение. Как видно из рис. 5, упругость пленок увеличивается с увеличением содержания олигоэфириакрилата (рис. 5, a), причем  $G_1$  растет быстрее в том случае, если используется полифункциональный олигоэфириакрилат. Эластичность таких систем также растет с увеличением концен-

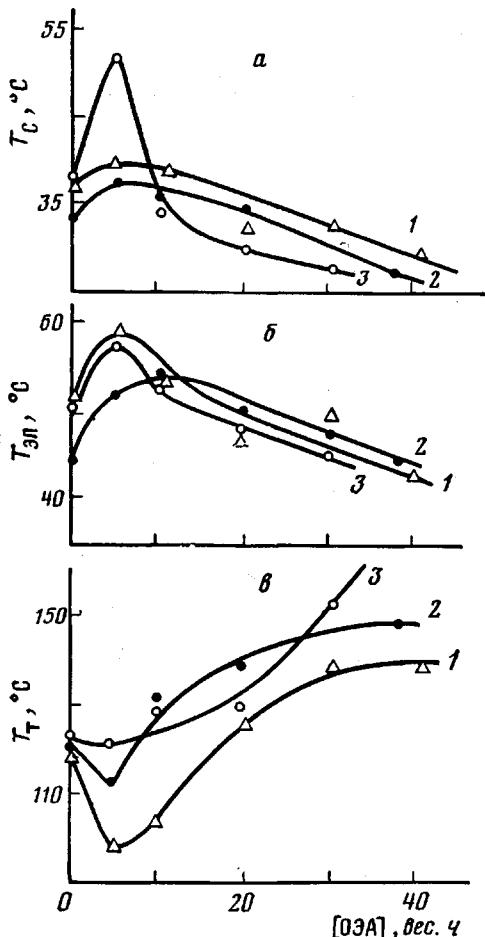


Рис. 2.

Рис. 2. Влияние содержания олигоэфиракрилата (ОЭА) на температуру стеклования (а), температуру высокоэластичности (б) и температуру текучести (в) ПВХ-пленок, отверженных ТГМ-3 (1, 2) и смесью ТГМ-3 с продуктом I (3) в течение 15 мин. при 170 (1, 3) и 150° (2)

Рис. 3. Зависимость температур стеклования (1), высокоэластичности (2) и текучести (3) ПВХ-пленок от соотношения компонентов модификатора

Рис. 4. Влияние температуры термообработки на разрывную прочность (1) и относительное удлинение при разрыве (2) ПВХ-пленок, модифицированных ТГМ-3 (1 и 2), содержащих предварительно отверженный ТГМ-3 (1' и 2') и эталонных образцов (1'' и 2'')

трации олигомера. Здесь также наблюдается заметно большая скорость роста в присутствии полифункционального продукта I (рис. 5, б). В то же время пластическая вязкость системы уменьшается с увеличением концентрации олигомера, причем уменьшение вязкости в присутствии полифункционального олигоэфира больше (рис. 5, в).

Предел текучести (рис. 5, д) таких систем возрастает с увеличением содержания олигоэфиракрилата. Это особенно заметно при низких концентрациях олигомера.

Вязкость высокоэластичности систем, определяемая сегментальной подвижностью полимера, мало меняется от содержания в них олигоэфиракрилата (рис. 5, г).

Период релаксации модифицированных систем уменьшается (рис. 5, е) с ростом концентрации олигомера, причем его изменение гораздо более заметно в присутствии полифункционального продукта I.

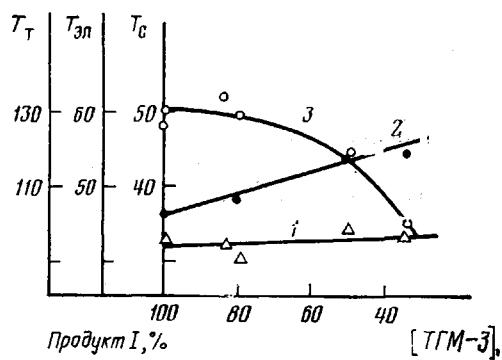


Рис. 3.

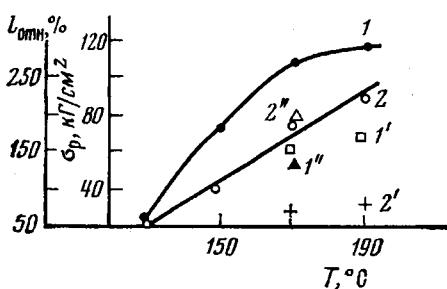


Рис. 4.

Приведенные выше данные на первый взгляд представляются противоречивыми. Один из подходов, устраниющий многие из кажущихся противоречий и дающий возможность единообразной трактовки сложных концентрационных и температурных зависимостей термомеханических, реологических и физико-механических свойств пластифицированных ПВХ-пленок, модифицированных олигоэфиракрилатами, состоит в приложении к рассматриваемым полимер-олигомерным системам идеи о протекании

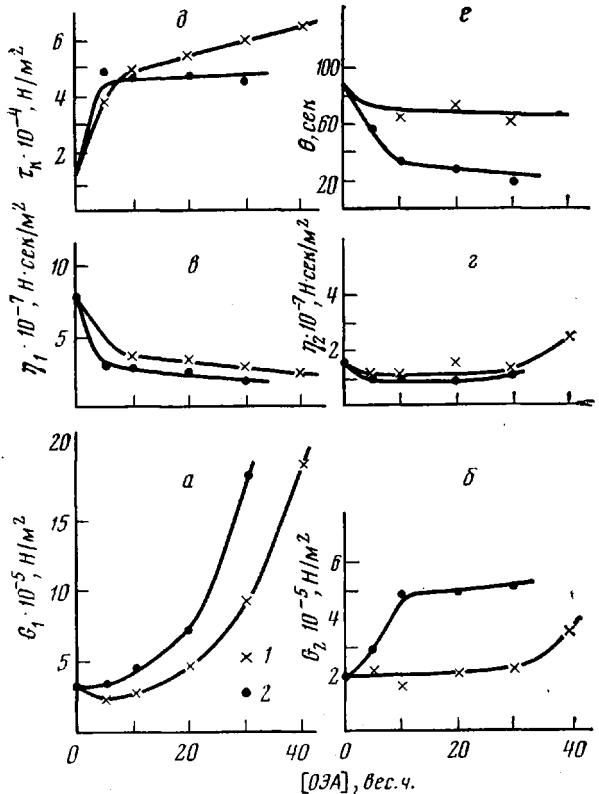


Рис. 5. Влияние содержания олигоэфиракрилата (при 80°) на условно-мгновенный модуль сдвига (а), модуль высокопластичности (б), пластическую вязкость (с), вязкость высокоэластичности (д) и предельное напряжение сдвига (е) ПВХ-пленок, модифицированных ТГМ-3 (1) и смесью ТГМ-3 с продуктом I в соотношении 4:1 (2)

трехмерной полимеризации олигоэфиракрилатов через стадию образования  $\beta$ -полимера [22].

Причем для объяснения аномальных зависимостей, обнаруженных при небольших дозировках олигомера \*, мы предполагаем, что при значительном разбавлении реакционноспособного компонента инертным пластификатором (т. е. при малой концентрации олигоэфиракрилата) в условиях ингибиционной полимеризации химические превращения олигомера в исследуемых системах ограничиваются образованием разветвленного растворимого  $\beta$ -полимера (или  $\beta$ -сополимера олигоэфиракрилата с ПВХ [7]).

\* Следует подчеркнуть, что эти аномалии по своей природе, по-видимому, отличны от известного антипластифицирующего эффекта, наблюдаемого при введении в полимер малых добавок низкомолекулярных пластификаторов [1], так как в рассматриваемом случае экстремальные зависимости проявляются в присутствии 5–10 вес.% олигомера на «фоне» 57–62%-ного содержания диоктилфталата.

Прежде всего отметим, что в данной работе превращения олигоэфир-акрилата осуществляли в условиях ингибиранной полимеризации: термообработку тонких пленок (1 мкм) проводили в присутствии кислорода воздуха и при содержании гидрохинона 0,5–1 %. Все это, согласно работе [15], повышает вероятность  $\beta$ -полимеризации. Действительно, образцы, содержащие менее 20 вес. % ТГМ-3, полностью растворимы при кипячении в циклогексаноне (табл. 2).

Таблица 2  
Растворимость ПВХ-пленок, модифицированных ТГМ-3

Состав, г/100 г ПВХ		Полное растворение за 5 суток	Скорость растворения за 6 час., г/час.	Состав, г/100 г ПВХ		Полное растворение за 5 суток	Скорость растворения за 6 час., г/час.
ТГМ-3	ДОФ			ТГМ-3	ДОФ		
0	67	Да	0,100	20 *	47	Нет	0,024
5	62	»	0,160	37 *	30	»	0,020
10	57	»	0,063				

\* Образцы набухают в первые 2–6 час., а затем частично растворяются.

Влияние  $\beta$ -полимера (или  $\beta$ -сополимера) на структуру геля ПВХ должно быть не однозначным. С одной стороны, за счет диполь-дипольных и других полярных взаимодействий (полярных групп ПВХ и полярных сложноэфирных связей  $\beta$ -полимера), а также за счет возможных механических «захлестов» и «зацеплений» молекул ПВХ и  $\beta$ -полимера может произойти иммобилизация линейных макромолекул ПВХ, что вносит вклад в упрочнение (ужестчение) «физической» сетки системы. С другой стороны, в ходе гелеобразования наличие в системе  $\beta$ -полимера будет ограничивать возможность плотной упаковки как линейных макромолекул ПВХ и их сегментов в элементы надструктуры, так и самих надмолекулярных образований, что должно приводить к разрыхлению структуры геля ПВХ и повышению молекулярной подвижности системы, т. е. к нарушению ближнего и дальнего порядков в пластифицированном ПВХ [1].

От превалирующего вклада иммобилизующей или разрыхляющей составляющей  $\beta$ -полимера система будет либо упрочняться, либо, напротив, становиться менее прочной. Естественно, что на рассматриваемые процессы, и, как следствие, на долю вклада  $\beta$ -полимера (или  $\beta$ -сополимера) будут оказывать влияние концентрация олигоэфираакрилата, его функциональность, температурные режимы отверждения, активность инициирующей системы, присутствие в системе ингибиторов и другие факторы, определяющие кинетику и химизм сеткообразования. Так, например, по мере повышения концентрации олигомера вероятность трехмерной полимеризации будет возрастать и наряду с  $\beta$ -полимером в системе будут появляться фрагменты сетчатых агрегатов, влияние которых на структуру и свойства будут иными. Аналогичным образом на процесс химических превращений олигоэфираакрилата будет влиять повышение температуры отверждения и увеличение функциональности олигомера. В противоположность этому в случае ингибиранной полимеризации олигоэфираакрилата (присутствие гидрохинона, кислорода воздуха и др.) должна возрастать вероятность  $\beta$ -полимеризации.

При анализе с этих позиций конкретных пластизольных систем следует учитывать, что вклад «физической» сетки в свойства полимер-олигомерных систем может проявляться по-разному в области низких и высоких температур испытания. Он будет зависеть также от величины сдвиговых напряжений: чем они больше, тем меньше вклад физических взаимодействий. На свойства системы прямо или косвенно будет оказывать влияние характер физических взаимодействий инертного в химическом отношении пластифи-

катора с реакционноспособным олигоэфиракрилатом. Можно предположить, что в случае использования полярного пластификатора свойства олигомера будут проявляться иначе, чем при введении неполярных разбавителей. Например, с ростом полярности пластификатора описанные экстремумы будут проявляться при больших дозировках олигоэфиракрилата и т. д.

Таким образом, экстремальный характер зависимости термомеханических и механических свойств пластифицированного ПВХ от концентрации олигоэфиракрилата может быть объяснен, во-первых, двойственной ролью  $\beta$ -полимера, образующегося при ингибионной полимеризации олигомера в условиях высокого разбавления пластификатором (область небольших дозировок олигомера), который, с одной стороны, увеличивает межмолекулярное взаимодействие в системе (иммобилизация макромолекул ПВХ), а с другой — затрудняет плотность упаковки элементов структуры ПВХ; во-вторых — двойственной ролью трехмерных микрогетерогенных частиц полиэфиракрилата, образующихся при больших концентрациях олигоэфиракрилата. Они, с одной стороны, разрывают структуру геля, а с другой — образуют прочную «химическую» сетку, армирующую структуру системы. В зависимости от соотношения указанных факторов, а также от состояния системы (стеклообразное, высокоэластическое, вязкотекущее) влияние продуктов превращения олигоэфиракрилата на свойства отверженного пластизоля ПВХ будет проявляться по-разному.

В качестве примера рассмотрим с этих позиций гипотетическое объяснение экстремального характера зависимостей  $T_c$ ,  $T_{\text{ел}}$  и  $T_t$  от концентрации олигоэфиракрилата. Предположим, что  $\beta$ -полимер, образовавшийся в ходе ингибионной полимеризации, иммобилизует, как это было указано выше, линейные молекулы ПВХ. При этом силы, определяющие межмолекулярное взаимодействие ПВХ —  $\beta$ -полимер, превалируют над межмолекулярными силами ПВХ — диоктилфталат. «Физическая» сетка системы в целом становится более прочной, что приводит к ограничению подвижности и гибкости сегментов макроцепей. Это, естественно, требует большей затраты тепловой энергии при расстекловывании и экспериментально проявляется в виде роста  $T_c$  (рис. 2, а).

При увеличении концентрации олигоэфиракрилата в системе или повышении температуры полимеризации вероятность образования трехмерных структур возрастает. Микрофаза полиэфиракрилата вне зависимости от характера связей на границе раздела фаз будет разрывать структуру желированного ПВХ и, кроме того, за счет «синерезиса» диоктилфталата из сетки повышается концентрация свободного пластификатора, ранее «связанного»  $\beta$ -полимером или олигоэфиракрилатом. Все это приводит к экспериментально наблюдаемому снижению  $T_c$  в области больших дозировок олигомера.

По мере роста температуры испытания «физическая» сетка начинает частично разрушаться и в области температур, при которых реализуется переход системы в высокоэластическое состояние,  $\beta$ -полимер оказывает на сегментальную подвижность макромолекул ПВХ уже меньшее влияние. Это проявляется в снижении относительного роста  $T_{\text{ел}}$ , во-первых, от концентрации олигомера и, во-вторых, от функциональности реакционноспособного компонента (рис. 2, б). «Химическая» сетка оказывает на  $T_{\text{ел}}$  такое же влияние, как и на  $T_c$ , что приводит к падению  $T_{\text{ел}}$  с ростом концентрации олигомера.

Наконец, в области температур, где имеет место пластическое течение, энергетические воздействия оказываются достаточными для разрушения «физической» сетки ПВХ —  $\beta$ -полимер, и поэтому молекулярная подвижность системы определяется главным образом силами межмолекулярного взаимодействия желированного ПВХ. Оно же, исходя из изложенных выше предпосылок, должно быть меньше у пленок, модифицированных небольшими добавками олигоэфиракрилата, чем у исходного образца. Это четко

проявляется в снижении  $T_g$  при дозировках олигоэфиракрилата <10 вес. ч. При больших концентрациях олигомера, когда образуется «химическая» сетка, она ограничивает необратимые деформации системы, что приводит к повышению термостабильности модифицированных образцов ( $T_g$  растет). Не останавливаясь на структуре образующихся продуктов, отметим лишь, что рост  $T_g$  подтверждает предположение [16] об образовании химических связей на границе раздела фаз.

В пользу сказанного косвенно свидетельствуют также, во-первых, упомянутые выше данные о независимости  $\sigma_p$  от присутствия предварительно отверженного полизифиракрилата (рис. 4), во-вторых, частичная потеря растворимости образцов, модифицированных олигомером при дозировках  $\geq 20$  вес. ч. (табл. 2), а также результаты химического анализа, золь и гель-фракций и ИК-спектральные и рентгеновские данные [16].

С другой стороны, тот факт, что скорость растворения в циклогексаноне ( $T_{кип}=151,7^\circ$ ) изучаемых систем увеличивается при введении 5 вес. ч. ТГМ-3 (табл. 2) подтверждает предположение о разрыхлении упаковки геля ПВХ в присутствии  $\beta$ -полимера и об уменьшении при этом сил межмолекулярного взаимодействия.

Экспериментальные зависимости реологических свойств систем ПВХ — олигоэфиракрилат — диоктилфталат также могут быть удовлетворительно интерпретированы с предложенных позиций. Наблюдаемую особенность — увеличение предела текучести при одновременном уменьшении пластической вязкости системы при росте содержания олигоэфиракрилата — можно объяснить, если учесть, что  $\tau_k$  — характеристика, определяемая в тот момент, когда пространственная структура системы еще не разрушена, а пластическая вязкость — параметр, определяемый во время разрушения, причем необратимо деформирующейся системы. Очевидно, что в этом случае увеличение степени спшивки неизбежно должно приводить к образованию более прочных структур, т. е. к увеличению предела текучести. Когда же в процессе испытаний в результате приложения предельных сдвиговых напряжений пространственно-сетчатая структура частично разрушается, то образуются достаточно крупные фрагменты, не связанные между собой химическими связями. Это фактически приводит к увеличению сегмента течения и в конечном итоге — к падению пластической вязкости системы.

Таким образом, проведенное исследование позволило выявить зависимость некоторых физико-химических свойств системы ПВХ — олигоэфиракрилат — диоктилфталат от их состава и физического состояния и дать единообразное объяснение сложным экспериментальным зависимостям. Это гипотетическое объяснение, основанное на современных представлениях о сеткообразовании полифункциональных олигомеров, имеет в ряде случаев предсказательную силу и позволяет целенаправленно подходить к модификации пластизольных систем.

Всесоюзный научно-исследовательский  
и проектно-конструкторский институт  
полимерных строительных материалов  
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
24 IV 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Штаркман, Пластификация поливинилхлорида, «Химия», 1975.
2. А. А. Берлин, Авт. свид. 70736, 1946; Бюлл. изобретений, 1949, № 3; Авт. свид. 73031, 1946; Бюлл. изобретений, 1949, № 11.
3. Т. М. Шапиро, В. С. Горшков, Н. А. Глотова, В. К. Комлев, А. А. Берлин, С. М. Мексиковский. Высокомолек. соед., А20, 420, 1978.
4. A. A. Berlin, Plaste und Kautschuk, 1973, № 10, 728.
5. G. F. Cowperthwaite, SPE Journal, 29, 56, 1973.
6. В. С. Лебедева, Л. И. Покровский, И. П. Ротенберг, Л. А. Рыжова, Пласт. массы, 1973, № 12, 35.
7. D. D. Davis, W. P. Slickter, Macromolecules, 6, 728, 1973.
8. W. A. Salmon, L. D. Loan, J. Appl. Polymer Sci., 16, 671, 1972.
9. А. А. Берлин, И. Я. Капунов, В. А. Барминов, Пласт. массы. 1966, № 3, 5.

10. С. И. Ильин, Ю. М. Николаева, Т. К. Шапошникова, И. К. Барамбойм, Пласт. массы, 1973, № 10, 76.
11. А. А. Берлин, А. Г. Кронман, Б. И. Федосеева, И. Г. Сумин, Пласт. массы, 1971, № 3, 33.
12. А. А. Берлин, Н. И. Заводчикова, Д. М. Яновский, Пласт. массы, 1975, № 4, 47.
13. В. С. Горшков, Т. М. Шапиро, Н. А. Глотова, В. К. Комлев, А. А. Берлин, С. М. Межиковский, Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума «Теория механической переработки полимерных материалов», Пермь, 1976, стр. 40.
14. Х. Н. Фидлер, В. Г. Габаева, А. А. Берлин, И. Я. Каплунов, Авт. свид. 341896, 1972; Бюлл. изобретений, 1972, № 19.
15. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
16. В. С. Горшков, А. А. Берлин, Н. А. Глотова, Т. М. Шапиро, В. К. Комлев, С. М. Межиковский, Высокомолек. соед., А20, 1369, 1978.
17. Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 389, 1961.
18. Т. М. Шапиро, В. Б. Гельман, Б. М. Гершкович, Измерительная техника, 1966, № 6, 71.
19. Н. В. Михайлов, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 17, 107, 1955.
20. М. М. Могилевич, Н. Д. Прищепина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1972, № 3, 47.
21. А. А. Берлин, С. М. Межиковский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 21, 531, 1976.
22. А. А. Берлин, И. Ф. Богданов, Ж. общ. химии, 17, 1699, 1947.

---

### THE STUDY OF THE PROPERTIES OF FILMS OBTAINED BY CURING OF PLASTISOL SYSTEM MODIFIED BY REACTIVE OLIGOMERS

*Gorshkov V. S., Berlin A. A., Shapiro T. M., Glotova N. A.,  
Izyumov D. B., Komlev V. K., Mezhikovsky S. M.*

#### Summary

The properties of films obtained from PVC plastisols modified by oligoester acrylates are studied. The extremal dependence of the glass temperature  $T_g$  and yield temperature  $T_y$  of the cured thermoreactive PVC plastisols on the concentration of polymerizable component is found. It is shown that the rheological, thermomechanical and physicomechanical properties of plastisized PVC depend on the degree of polymerization of oligoester acrylates under the conditions of the dilution by nonreactive dioctylphthalate. The role of oligoester acrylate functionality is revealed. The regularities obtained are hypothetically explained from the viewpoint of the carrying out of the crosslinking process through the stage of  $\beta$ -polymerization and the microheterogeneity of the polymer-oligomer system.

---