

УДК 541.64 : 539.2

**РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И СОПОЛИМЕРА
ИЗ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТНЫХ, БУТАДИЕНОВЫХ И СТИРОЛЬНЫХ
ЗВЕНЬЕВ С ПОМОЩЬЮ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ**

*Заварова Т.Б., Батуева Л.И., Потепалова С.Н.,
Савельев А.П., Окладнов Н.А., Малинский Ю.М.*

Изучены пути регулирования свойств материалов на основе ПВХ и сополимера из метилметакрилатных, бутадиеновых и стирольных звеньев. По влиянию на ударную прочность материала выделены три типа добавок, обладающих различными механизмами действия, включающими воздействие на свойства сополимера и его распределение в матрице, на переходные слои между двумя фазами и на свойства матрицы ПВХ.

В последнее время появляются сообщения и патенты, касающиеся агентов, добавление которых в небольших количествах в двухфазные полимерные системы приводит к повышению их ударной прочности [1–6]. Причины наблюдаемых эффектов не изучались, однако следует предположить, что небольшие количества низкомолекулярных компонентов будут оказывать влияние на все три фактора, обеспечивающие высокую ударную вязкость двухфазных материалов [7]: величину и эластичность частиц внутренней фазы, а также адгезию между ними и матрицей.

Мы попытались проследить влияние небольших количеств низкомолекулярных компонентов на эти факторы и в конечном итоге — на ударопрочность материала на основе ПВХ.

Использовали ПВХ марки С-58. В качестве модификатора применяли привитой сополимер метилметакрилата, бутадиена и стирола (МБС) [8]. Низкомолекулярными компонентами служили пластификаторы — диоктилфталат (ДОФ), дибутилфталат (ДБФ), диоктилсебацинат (ДОС), диоктиладипинат (ДОА), диэтиловый эфир декан-дикарбоновой кислоты (ДЭДК), а также ингредиенты — смазки, добавляемые для облегчения переработки — бутилстеарат (БС), монорициноолеат глицерина (МРГ), трансформаторное масло (ТМ), α -оксиизомасляная кислота (ОИК). Их вводили в ПВХ или МБС при 120—140°, затем оба полимера смешивали, вальцевали при 150—165° и прессовали при 155—170° под давлением $2 \cdot 10^3$ Па.

Кривые растяжения снимали на разрывной машине со скоростью 0,2% s^{-1} , ударную вязкость определяли по ГОСТ 4647-69 на образцах типа 2 с надрезом. Степень равновесной миграции низкомолекулярных компонентов определяли при контакте образцов диаметром 70 мм (при 90°, под грузом 0,5 кг) по изменению их веса. В ПВХ вводили 33 вес.% пластификатора или 9 вес.% смазки, в МБС — 23 вес.% низкомолекулярных компонентов.

Распределение пластификаторов в полимерных фазах готовых материалов определяли по изменению температур стеклования каждой из фаз, путем расчета их плотностей, исходя из плотности материалов и учитывая, что МБС не оказывает влияния на плотность ПВХ [8]. Кроме того, использовали расчет изменения объемной доли фаз в пластифицированном ПВХ методом стереометрической металлографии по электронным микрофотографиям (ЭМ). Расчет абсолютной (ΣS — площадь граничных поверхностей в единице объема смесей) и относительной (S_v — площадь граничных поверхностей на единицу объема модификатора) поверхностей описан в работе [9].

Температуру стеклования полимеров определяли по термомеханическим кривым (ТМК), методом измерения диэлектрических потерь (МДП) [10] и с помощью ДТА со скоростью нагревания 8 град/мин. Плотность образцов определяли гидростатическим взвешиванием в дистиллированной воде при 28° по ГОСТ 15139-69.

Таблица 1

Ударная прочность материалов ПВХ – МБС в присутствии низкомолекулярных компонентов

Содержание МБС, вес. ч. на 100 вес. ч. ПВХ	Добавка	Способ введения добавки	Содержание добавки, вес. ч. на 100 вес. ч. ПВХ	Ударная вязкость, кГ·см/см ² при Т°		
				20	0	-20
10	–	–	–	10,9 ир*	4,5	3,5
20	–	–	–	ир*	6,4	4,5
10	ДОС	Через ПВХ	5 10 15	14,9 14,0 13,8	5,5 5,2 5,1	3,5 3,7 3,0
20	»	То же	5 10 15 20	ир ир ир ир	– – – –	4,7 7,3 11,6 9,3
20	»	Через МБС	5 10 15 20	ир ир ир ир	– – – –	4,8 7,0 8,0 7,4
20	ДОА	Через ПВХ Через МБС	20 20	ир ир	8,9 5,2	– –
20	ДЭДК	Через ПВХ Через МБС	20 20	ир ир	8,8 6,7	– –
20	ДОФ	Через ПВХ	10 20	ир ир	6,8 7,0	4,1 4,5
20	»	Через МБС	10 20	ир ир	6,5 6,9	4,0 5,1
20	ДБФ	Через ПВХ	5 10 20	ир 22 9,9	– – –	4,1 4,8 3,1
10	»	То же	5 10 20	6,9 5,1 3,3	– – –	– – –
10	БС	Через МБС	5 10 15	– – –	5,2 9,8 11,7	– – –
20	»	То же	10 15 20	ир ир ир	– – –	5,0 ир 13,2
10	БС	Через ПВХ	10 15	– –	6,0 8,1	– –
10	МРГ	Через МБС	5 10	– –	9,4 8,7	– –
10	ОИК	То же	2 5	– –	11,0 ир	– –
10	ТМ	»	5 10	– –	8,8 10,2	– –

* Образец не разрушается.

Релаксацию напряжения сжатия материалов изучали на разрывной машине «Инстрон» при 40° и нагрузке, соответствующей 90% предела вынужденной эластичности. Относительное падение модуля упругости рассчитывали по уравнению $1/\beta = \frac{E_0}{E_0 - E_t}$, где E_0 — мгновенный начальный модуль релаксации, E_t — модуль релаксации к моменту времени t [11].

В табл. 1 приведены данные по ударной прочности материалов ПВХ — МБС в присутствии низкомолекулярных компонентов. Все изученные добавки можно разделить на три группы. Пластификаторы, имеющие сравнительно малое термодинамическое сродство к ПВХ (ДОС, ДОА, ДЭДК), повышают ударную прочность ПВХ. Пластификаторы с более сильным взаимодействием с ПВХ (ДБФ, ДОФ) не оказывают заметного влияния на это свойство полимерной смеси. Ограниченно (до 3—5%) совмещаю-

Таблица 2

Распределение ДОС в композиции ПВХ — МБС (1 : 0,2 вес. ч.), определенное различными методами

Содержание ДОС, вес. ч. на 100 вес. ч. ПВХ	Способ введения добавки	Содержание ДОС в ПВХ/МБС (вес. ч.), определенное методами				
		ТМК	ДТА	МДП	ЭМ	Плотность
5	Через ПВХ	5/0	—	—	—	5/0
		6/4	6/4	6/4	—	5/5
		10/5	—	—	—	10/5
		15/5	16/4	14/6	16/4	15/5
		0/5	—	—	—	0/5
		5/5	3/7	4/6	—	4/6
10	Через МБС	—	—	—	—	—
		6/14	5/15	7/13	7/13	5/15

щиеся с ПВХ смазки (БС, МРГ, ТМ, α -ОИК) наиболее эффективно повышают ударную вязкость материала.

Для выяснения механизма влияния указанных соединений на ударную прочность материала подробно изучали системы, содержащие наиболее характерные представители каждой группы — ДОС, ДОФ, БС.

При изучении миграции было выяснено, что в условиях наших экспериментов из пластифицированного ПВХ в МБС переходит 62% ДОС, 42% ДОФ и 3% БС, а из пластифицированного МБС в ПВХ — 10% ДОС, 18% ДОФ и 1% БС. Наблюдаемое различное отношение жидких компонентов к обоим полимерам обусловливает различное их влияние на свойства материала в зависимости от того, в какую фазу предварительно введен пластификатор.

Распределение ДОС между фазами в материале дано в табл. 2.

В сополимере МБС ДОС (в соотношении 1 : 1 вес. ч.) пластифицирует как каучуковую составляющую (T_c снижается от -45 до -73°), так и жесткую оболочку (T_c снижается от 80 до 32°), а модуль упругости МБС падает с 2200 до 600 кГ/см^2 .

Пластификация МБС и ПВХ изменяет соотношение их упругих и релаксационных свойств. Повышается ударная прочность ПВХ (табл. 1), причем наиболее выгодно в этом отношении введение ДОС в ПВХ (метод (ПВХ — ДОС) — МБС). Снижаются предел вынужденной эластичности $\sigma_{v,0}$ и относительное удлинение при разрыве ϵ_p , причем более резко при введении ДОС в МБС (метод ПВХ — (ДОС — МБС) рис. 1). Кривые концентрационной зависимости $\sigma_{v,0}$, рассчитанной на матрицу ПВХ — ДОС для композиций, содержащих МБС (кривые 4, 5 рис. 1), лежат ниже кривой для ПВХ — ДОС без модификатора, в отличие от описанного для композиций ПВХ — МБС без пластификатора [8].

Очевидно, подобное поведение двухфазной смеси полимеров в присутствии пластификатора можно объяснить снижением модуля упругости дисперсной фазы и увеличением концентрации напряжений на границе

раздела фаз. Это может быть одной из причин повышения ударной вязкости материала. С другой стороны ДОС, присутствующий в матрице ПВХ, увеличивает степень дисперсности модификатора.

Параметры морфологической структуры ПВХ – МБС 1 : 0,2 вес. ч. и ПВХ – (МБС – ДОС) 1 : 0,2 : 0,2 вес. ч. приведены ниже.

Композиция	ПВХ – МБС	(ПВХ – ДОС) – МБС	ПВХ – (ДОС – МБС)
$S_v, \text{м}^2/\text{см}^3$	8,3	9,5	9,0
$\Sigma S, \text{м}^2/\text{см}^3$	15,2	44,3	33,6

Наибольшее повышение абсолютной и относительной удельной поверхности внутренней фазы наблюдается при введении ДОС в ПВХ, что может

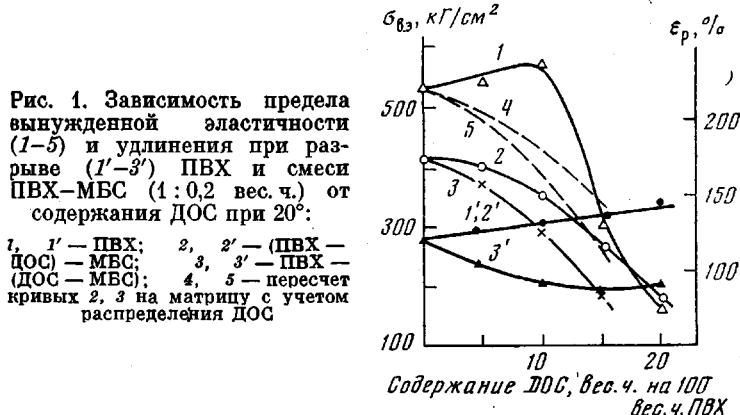


Рис. 1. Зависимость предела вынужденной эластичности (1–5) и удлинения при разрыве (1'–3') ПВХ и смеси ПВХ–МБС (1 : 0,2 вес. ч.) от содержания ДОС при 20°:

1, 1' – ПВХ; 2, 2' – (ПВХ – ДОС) – МБС; 3, 3' – ПВХ – (ДОС – МБС); 4, 5 – пересчет кривых 2, 3 на матрицу с учетом распределения ДОС

также явиться одной из причин повышения ударной вязкости материала.

Однако не следует забывать еще об одном эффекте, проявление которого возможно при использовании низкомолекулярного компонента в

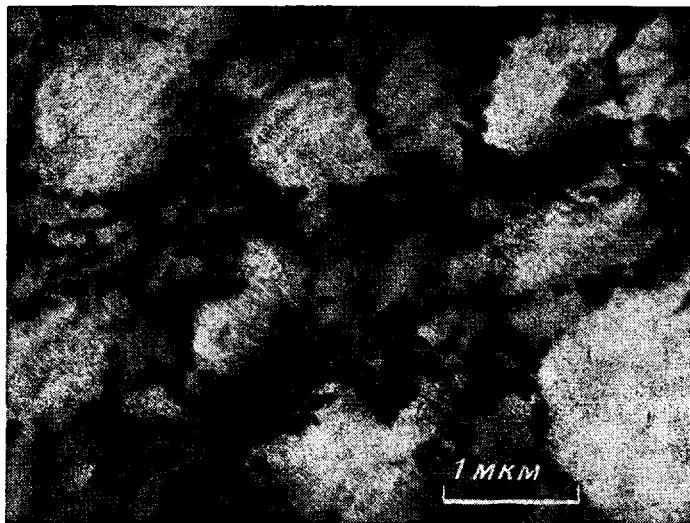


Рис. 2. Микрофотография (ПВХ–ДОС)–МБС после разрушения при изгибе (1 : 0,2 : 0,2)

двухфазной системе полимеров. При диффузии ДОС из ПВХ в МБС, по-видимому, облегчается и диффузия макромолекул [12, 13], что способствует образованию переходного слоя между матрицей и модификатором, повышающего ударную вязкость материала.

Разрушение образцов ПВХ – ДОС – МБС протекает с образованием крейз (рис. 2). Однако в отличие от композиции ПВХ – МБС [8] в рассматриваемой системе сохраняются глобулы ПВХ, возможность существования которых была показана ранее [14]. Размер глобул в большинстве случаев определяет длину крейз.

Все перечисленные выше явления не наблюдаются при введении в композицию ПВХ – МБС сильного пластификатора – ДОФ. Он не мигрирует

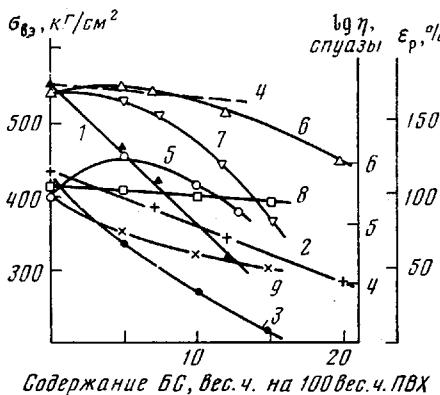


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость предела вынужденной эластичности (1–4), удлинения при разрыве (5–7) и вязкости расплава η (190° , $\dot{\gamma}=3,8 \text{ с}^{-1}$) (8, 9) от концентрации БС в ПВХ–БС (1, 5, 9), в ПВХ–(БС–МБС) (2, 6, 8), в (ПВХ–БС)–МБС (3, 7); 4 – пересчет кривой 2 на матрицу ПВХ

Рис. 4. Зависимость относительного уменьшения модуля упругости:

1 – ПВХ – МБС (1 : 0,2); 2 – ПВХ – БС (1 : 0,1); 3 – ПВХ – (МБС – БС) (1 : 0,2 : 0,1) от времени эксперимента

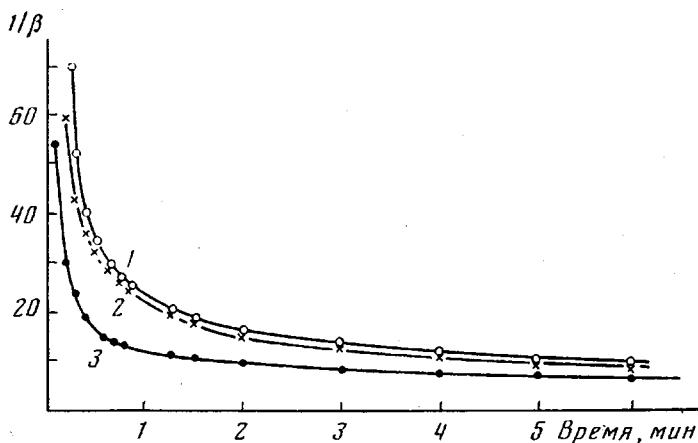


Рис. 4

из ПВХ в МБС и не увеличивает степень дисперсности модификатора. В композиции ПВХ – МБС – ДОФ не наблюдается увеличения концентрации напряжений на внутренней фазе (не снижается σ_{b3} , ε_p). Все это, очевидно, является причиной отсутствия влияния ДОФ на ударную вязкость ПВХ – МБС.

Компоненты (смазки), плохо совместимые с обеими фазами, наиболее интересны, поскольку позволяют получать материалы с повышенными физико-механическими свойствами.

Термографически показано, что БС ограниченно (до 10 вес. %) совмещается с МБС. В ПВХ растворяется до 5 вес. % БС [14]. При большем содержании он располагается в ПВХ в виде сплошной сетки, проявляющейся в сильном росте диэлектрических потерь из-за увеличения проводимости образца и в уменьшении вязкости материала из-за облегчения течения полимера по слоям БС (рис. 3, кривая 9).

Такая же сплошная сетка БС сохраняется в материале (ПВХ — БС) — МБС. При этом физико-механические показатели материала остаются на низком уровне (рис. 3, кривые 3, 7).

В противоположность этому, БС в композиции ПВХ — (БС — МБС) значительно увеличивает ударную вязкость (табл. 1) и практически не ухудшает $\sigma_{\text{в.в.}}$ и ε_p материала (рис. 3, кривые 2, 4, 6). В таком материале не обнаружено сплошной сетки БС. Об этом же свидетельствует и отсутствие влияния БС на вязкость расплава композиции (рис. 3, кривая 8). При этом практически не изменяется величина удельной поверхности внутренней фазы.

Все эти наблюдения наводят на мысль о том, что БС распределяется на границе раздела фаз ПВХ — МБС.

Известно [15], что плохо совместимые с ПВХ добавки способствуют созданию ячеистой структуры полимера с гибкими тонкими стенками и непластифицированной матрицей. Можно предположить, что БС, расположенный между фазами ПВХ и МБС, оказывает аналогичное влияние на ПВХ, формируя переходный слой матрицы вокруг частиц дисперсной фазы. Для подтверждения высказанного предположения сняты кривые релаксации напряжения материала при испытании на сжатие. Найдено (рис. 4), что относительное изменение модуля упругости ПВХ наиболее интенсивно происходит в присутствии смеси МБС — БС. Очевидно, БС, проникая с поверхности МБС в неупорядоченные зоны прилегающей матрицы, способствует образованию такой надмолекулярной структуры, релаксационные процессы в которой заканчиваются быстрее [16].

Таким образом, рассмотрены некоторые пути регулирования свойств материалов на основе ПВХ — МБС. По влиянию на ударную прочность материала выделены три типа добавок, обладающих различными механизмами действия, включающими воздействие на свойства МБС и его распределение в матрице, на переходные слои между двумя фазами и на свойства матрицы ПВХ.

Поступила в редакцию
7 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 1261988, 1972.
2. Яп. пат. 94065/75, 1975; Chem. Abstrs., 83, 26, 207. 410t, 1975.
3. Яп. пат. 44648/73, 1973.
4. K. Fries, Plaste und Kautschuk, 19, 881, 1971.
5. T. Lutz, Fillers and Reinforced Plastics, Washington, 1974, p. 61.
6. P. J. Periard, A. Banderet, G. Riess, Angew. Makromolek. Chem., 15, 37, 1971.
7. М. Мацуо, Госэй даиси, 16, 129, 1970.
8. Т. Б. Заварова, И. Н. Вишневская, Л. И. Батуева, С. Н. Потапалова, А. П. Савельев, Ю. М. Малинский, Высокомолек. соед., Б20, 234, 1978.
9. И. Н. Развинская, Л. И. Батуева, Б. П. Штаркман, Коллоидн. ж., 36, 291, 1974.
10. Ю. В. Зеленев, А. Б. Айзазов, П. И. Иванов, Сб. Вопросы физико-химии полимеров, Нальчик, 1972, стр. 219.
11. Л. З. Роговина, Г. Д. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 219, 1966.
12. Л. К. Белякова, Кандидатская диссертация, Москва, НИИПМ, 1975.
13. А. А. Таир, Ю. С. Бессонов, Высокомолек. соед., А17, 2388, 1975.
14. В. В. Гузев, Д. Н. Борт, С. И. Передеревеев, Коллоидн. ж., 33, 349, 1971.
15. R. F. Boyer, R. S. Spencer, J. Polymer Sci., 2, 157, 1947.
16. Т. И. Соголова, М. С. Акутина, Д. Я. Цванкин, М. Л. Кербер, Б. Г. Муджири, А. Ш. Чердабаев, Высокомолек. соед., А17, 2505, 1975.

**PROPERTIES REGULATION OF A COMPOSITE ON THE BASIS OF PVC
AND A COPOLYMER PRODUCED FROM METHYL METHACRYLATE,
BUTADIENE AND STYRENE USING LOW MOLECULAR COMPONENTS**

**Zavarova T. B., Batuyeva L. I., Potepalova S. N., Savel'yev A. P.,
Okladnov N. A., Malinskii Yu. M.**

S u m m a r y

The ways of properties regulation for composites on the basis of PVC and a copolymer produced from methyl methacrylate, butadiene and styrene, have been studied. In accordance with the influence on impact strength of the material three types of additives were distinguished that display various mechanisms of action which include the action on properties of the polymer and on its distribution within matrix, on the transition layers in between two phases and on the properties of the PVC matrix as well.