

УДК 541.64 : 539.2

**ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ И ВЯЗКОУПРУГИХ
СВОЙСТВ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ**

***Маргулис П. М., Овчинников Ю. В., Самарская Н. И.,
Лебедев В. П., Пичугина С. В., Алексеев В. Н.***

При термообработке закаленных образцов поливинилхлорида, содержащего небольшие количества диоктилфталата (3—20 вес. %), происходит изменение вязкоупругих свойств полимера (долговечности формы τ_f , скорости развития вынужденно-эластической деформации de/dt). Наибольшие изменения τ_f и de/dt происходят в области температур термообработки, близких к температуре стекловования пластифицированного поливинилхлорида (переходная область). Наблюдаемые эффекты объяснены формированием в системе поливинилхлорид — пластификатор в процессе термообработки надмолекулярных структур мезоморфного типа.

В процессе эксплуатации материалы на основе пластифицированного ПВХ часто подвергаются периодической или длительной термообработке в области умеренных температур (20—80°). Это может привести к изменению молекулярной и надмолекулярной структуры полимера и как следствие к изменению его физико-механических свойств [1, 2]. В литературе отсутствуют данные о влиянии термообработки на вязкоупругие свойства пластифицированного ПВХ, несмотря на очевидную важность этого вопроса.

Исследовали суспензионный ПВХ ($M=68 \cdot 10^3$), пластифицированный ди-2-этилгексилфталатом (ДОФ). Содержание пластификатора варьировали от 0 до 20 вес. %.

Термостабилизирующие добавки и условия изготовления образцов пластифицированного ПВХ были те же, что и в работе [3]. Образцы подвергали закалке от температуры изготовления (190°) до комнатной температуры на воздухе в течение 15 мин (исходные образцы) и последующей термообработке (выдержаные образцы). Термообработку проводили в течение 24 ч при температуре 20, 30, 60, 80 и 120° в воздушном термостате, позволяющем поддерживать температуру с точностью $\pm 1.0^\circ$. После выдержки в изотермических условиях образцы охлаждали до температуры 20°. К испытанию закаленных и выдержаных образцов приступали через 1 ч после термообработки.

Оценку долговременной прочности и деформируемости пластифицированных материалов проводили на установке, описанной в работе [4]. Обработку результатов эксперимента проводили аналогично [4]. Диапазон выбранных напряжений составлял 0,5—70 МПа, точность измерений 10%. Долговременную прочность характеризовали временем от момента приложения к образцу внешней постоянной нагрузки до начала изменения его формы — долговечность формы τ_f [5]. Скорость развития деформации de/dt определяли по углу наклона участка кривой ползучести, соответствующего установленвшейся ползучести [5].

Термографические исследования проводили на установке ДТА, собранной из стандартной измерительной и регистрирующей аппаратуры. Скорость нагревания составляла 10 град/мин.

Степень кристалличности образцов определяли рентгенографически по методу работы [6] после вычета из дифрактограмм доли рассеяния собственно пластификатора.

На рис. 1 приведены зависимости $\lg \tau_\phi = f(\sigma)$ для исходных и термообработанных образцов ПВХ, содержащих различные количества пластификатора. Как видно, в зависимости от содержания пластификатора термообработка различным образом изменяет величину τ_ϕ . Во всем исследованном диапазоне напряжений для непластифицированного ПВХ и полимера, содержащего небольшие количества ДОФ (до ~7 вес. %), выдержка в изотермических условиях приводит к повышению величины τ_ϕ ; для систем, содержащих 10–17 вес. % ДОФ, к понижению τ_ϕ , а при концентрации ДОФ ~20 вес. % и более τ_ϕ при термообработке практически не изменяется.

Более наглядная картина по влиянию содержания пластификатора и температуры выдержки на изменение τ_ϕ при термообработке вырисовывается из концентрационной зависимости разности логарифмов долговечности формы термообработанных и исходных образцов (рис. 2). В зависимости от температуры термообработки и содержания пластификатора величина $\Delta \lg \tau_\phi$ может принимать экстремальные значения в области положительных и отрицательных значений.

Термообработка оказывает заметное влияние на другую физико-механическую характеристику пластифицированного ПВХ – скорость развития вынужденно-эластической деформации ($d\varepsilon/dt$). Следует отметить, что и на данном свойстве влияние содержания пластификатора проявляется весьма характерно. В случае выдержки образцов ПВХ, содержащих до ~7 вес. % ДОФ, величина $\Delta \lg(d\varepsilon/dt)$ понижается, а для образцов с большим содержанием пластификатора (10–17 вес. %) растет (рис. 3). Факт понижения скорости ползучести непластифицированного ПВХ при термообработке ниже T_c отмечен также в работах [7, 8].

Для понимания молекулярно-структурного механизма процессов, протекающих в полимерной системе, были проведены исследования методами рентгенографии, ИК-спектроскопии и ДТА.

Сопоставление результатов, полученных этими методами, позволяет высказать суждение о характере надмолекулярных формирований, образующихся при термообработке пластифицированного ПВХ.

Рентгенографические измерения степени кристалличности показали, что в опытах закалка – отжиг кристалличность пластифицированного ПВХ (7–15% ДОФ) остается на исходном уровне (10%) и не изменяется в пределах погрешности метода. В то же время метод ИК-спектроскопии показывает изменение интенсивности полосы поглощения 605 см^{-1} и положительные изменения разности ΔR ($\Delta R = R_t - R_{\text{иск}}$) отношений оптических плотностей полос поглощения при 640 и 690 см^{-1} $R = D_{640}/D_{690}$ закаленных $R_{\text{иск}}$ и термообработанных R_t образцов, что обычно связывается с повышением упорядоченности как в непластифицированном ПВХ [9, 10], так и в системе ПВХ – пластификатор [11]. При этом зависимости ΔR как от содержания пластификатора (в области от 0 до 20% ДОФ), так и от температуры термообработки имеют экстремальный характер [3].

На рис. 4 приведены результаты термографических исследований системы ПВХ – пластификатор. На термограмме закаленного образца пластифицированного ПВХ за интервалом расстекловывания не обнаруживается экзотермический пик «холодной» кристаллизации, в то же время проявляется эндотермический пик при 230° в области плавления кристаллитов [12]. Это свидетельствует о завершенности процесса кристаллизации в закаленном образце, что согласуется с описанными выше рентгенографическими данными. Если такой закаленный закристаллизованный образец обработать при какой-либо одной температуре ниже температуры плавления (кривая 2) или последовательно при нескольких температурах начиная с более высокой, то на термограммах образцов (кривые 2, 3) обнаружаются эндотермические пики при температурах, несколько превышающих (на ~15–20°) температуры термообработки T_t , причем вы-

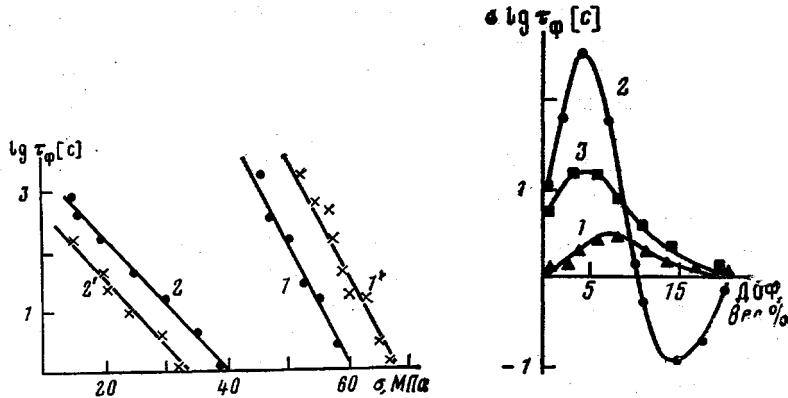


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg \tau_0$ от напряжения для исходных (1, 2) и выдержаных (1', 2') при 80° в течение 1 суток образцов ПВХ, содержащих 2,5 (1, 1') и 15 вес. % ДОФ (2, 2')

Рис. 2. Зависимость $\Delta \lg \tau_0$ пластифицированного ПВХ от содержания ДОФ. Температура выдержки закаленных образцов: 20 (1), 60 (2), 120° (3)

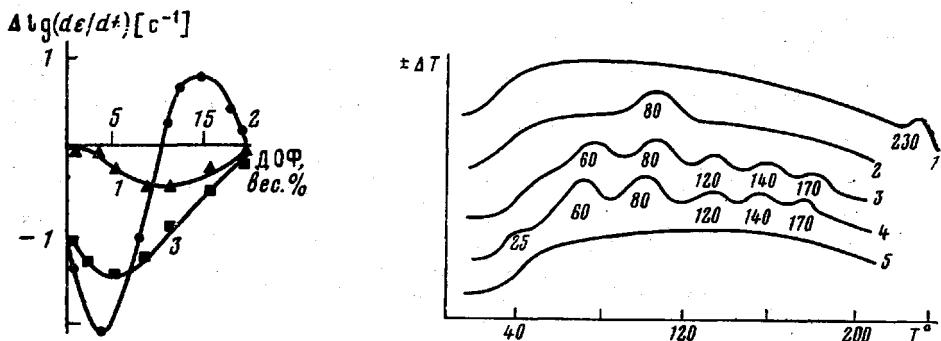


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\Delta \lg (d\epsilon/dt)$ пластифицированного ПВХ от содержания ДОФ. Температура выдержки закаленных образцов: 20 (1), 60 (2), 120° (3)

Рис. 4. Термограммы закаленного (1), термообработанного после закалки при 80° (2) и 60° , 80° , 120° , 140° , 170° (3, 4) и вновь закаленного после термообработки (5) образца ПВХ, содержащего 15 вес. % ДОФ. Кривой 4 соответствуют образцы, дополнительно выдержанные после термообработки в течение 30 суток при 25° . Цифры под пиками соответствуют температурам термообработки образцов

сота пиков понижается с ростом T_t . Если же эти образцы вновь закалить, то получаемая термограмма (кривая 5) соответствует исходной кривой 1.

Факт отсутствия эндотермических пиков в свежеизготовленных образцах, появление их после выдержки и исчезновение при последующей закалке свидетельствуют о непричастности к этому эффекту испарения низкомолекулярных компонентов или примесей. Эндотермический характер пиков, прямая связь их положения с температурой выдержки, неизменность степени кристалличности в этих опытах дают нам основание для отнесения наблюдавшихся эффектов к разрушению надмолекулярных структур мезоморфного типа, образующихся в процессе термообработки.

Результаты исследования, полученные перечисленными методами, вполне объяснимы. Рентгенографический метод регистрирует надмолекулярные образования с дальшим трехмерным порядком, а при использовании методов ИК-спектроскопии и ДТА можно обнаружить эффекты упорядочения за счет формирования структур мезоморфного типа.

Большая разница в температурах плавления кристаллитов ПВХ и температурах разрушения мезоморфных структур, образовавшихся во время термообработки, свидетельствует о более слабых межмолекулярных связях в последних. Тем не менее спектр новых надмолекулярных образований может сохраняться в материале в течение длительного времени, по крайней мере при температурах намного ниже температур термообработки. Действительно, как видно из рис. 4 (кривая 4), термограмма параллельно изготовленного и выдержанного в аналогичных условиях образца, хранившегося при комнатной температуре в течение 30 суток, показывает наличие эндотермических пиков на прежних местах и появление дополнительного пика, вызванного выдержанного пластифицированного полимера при 25°.

Увеличение содержания в системе полимер – пластификатор мезоморфных надмолекулярных структур, являющихся узлами пространственной сетки, приводит к двум противоположно действующим эффектам. С одной стороны, наблюдается повышение характеристик механической работоспособности пластифицированного полимера – положительные значения $\Delta \lg \tau_f$ и понижение $\Delta \lg (de/dt)$ после термообработки. Небольшое количество вновь образовавшихся узлов сетки в данном случае выступает преимущественно в роли армирующего элемента, и τ_f выдержанных образцов растет с увеличением содержания пластификатора. С другой стороны, мезоморфное состояние структуры ПВХ характеризуется параллельной упаковкой участков цепей [6], поэтому увеличение числа или размера нематических мезоморфных структур повышает суммарную анизотропию материала и тем самым способствует более быстрому переходу всего образца в анизотропную шейку.

При увеличении содержания пластификатора T_c системы приближается к температуре испытания. Это приводит к снижению прочности узлов сетки, образованной структурными элементами, и тем самым к снижению их армирующего действия. Поэтому, когда температура испытания образцов (20°) значительно ниже T_c полимерной системы ($\Delta T \approx 30-60^\circ$ при 0–7 вес. % ДОФ), преобладающую роль играет армирующий фактор и величина $\Delta \lg \tau_f$ положительна. При приближении T_c системы к температуре испытания ($\Delta T \approx 0-30^\circ$ при 8–20 масс. % ДОФ) доминирующим становится второй фактор и $\Delta \lg \tau_f$ становится отрицательным.

Влияние температурного фактора при термообработке на изменение рассматриваемых свойств пластифицированного ПВХ видно из рис. 2 и 3. Анализ приведенных результатов показывает, что в случае выдержки закаленных образцов при низкой ($T_r < T_c$, кривые 1) или высокой ($T_r > T_c$, кривые 3) температурах изменения $\Delta \lg \tau_f$ и $\Delta \lg (de/dt)$ невелики. Согласно данным ИК-спектроскопии [3] и ДТА (рис. 4, кривые 3, 4), это может быть связано с небольшими структурными изменениями, происходящими в полимерной системе при данных условиях термообработки. Самое большое изменение свойств при термообработке (кривая 2) происходит при выдержке образцов в области расстекловывания¹. Как было показано в работе [3], наибольшее изменение ΔR ($R = R_r - R_{rcx}$, где $R = D_{640}/D_{690}$), при термообработке, характеризующее, как отмечалось выше, изменение степени упорядоченности в пластифицированном ПВХ, происходит тоже в этой области температур. Очевидно, термообработка при температурах, соответствующих переходной области, создает наиболее благоприятные условия для образования новых упорядоченных надмолекулярных структур.

Таким образом, мы встречаемся с одним из интересных случаев. Казалось бы, термообработка закаленных образцов, в результате которой в полимере устанавливается более равновесное структурное состояние,

¹ T_c и область расстекловывания систем ПВХ – ДОФ были определены термомеханическим методом.

должна привести к получению материала с лучшими вязкоупругими свойствами. На самом же деле наблюдается более сложная картина. Термообработка может привести как к улучшению, так и к ухудшению свойств, что, к сожалению, до сих пор не учитывается при создании конструкционных материалов на основе ПВХ, содержащих небольшие количества пластификатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Теплов Б. Ф., Овчинников Ю. В., Каргин В. А. Влияние термической предыстории на некоторые физико-механические свойства пластифицированного поливинилхлорида.— Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 6, с. 239.
2. Теплов Б. Ф. Изменение физико-химических и физико-механических свойств пластифицированного поливинилхлорида в результате «структурного старения»: Дис. на соискание уч. ст. канд. химич. наук. Дзержинск: НИХП, 1975, с. 53.
3. Маргулис П. М., Царева Л. А., Овчинников Ю. В., Померанцева Э. Г., Зуева Н. А. Некоторые особенности изменения дипольно-сегментальных потерь пластифицированного поливинилхлорида при термообработке.— Высокомолек. соед. А., 1978, т. 20, № 6, с. 1407.
4. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. 1-е изд. М.: Наука, 1974, с. 22.
5. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973, с. 165.
6. Лебедев В. П., Окладнов Н. А. Шлыкова М. Н. Определение степени кристалличности полимеров на основе винилхлорида и винилиденхлорида.— Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 3, с. 495.
7. Turner S. Creep in Thermoplastics. Unplasticized PVC.— Brit. Plast., 1964, v. 37, № 12, p. 682.
8. Dunn C. M. R., Turner S. Thermalhistory and Mechanical Properties.— Polymer, 1974, v. 15, № 7, p. 451.
9. Fordham J. W. L., Burleigh P. H., Sturm C. L. Stereoregulated Polymerization in the Free Propagating Species. Effect of temperature on the Polymerization of Vinyl Chloride.— J. Polymer. Sci., 1959, v. 41, № 12, p. 73.
10. Majer J. Infracervena Absorpcni Spektroskopie Polyvinilchloridu V C—Cl valencni Oblasti.— Chem. průmysl. 1967, v. 17, № 3, p. 141.
11. Лебедев В. П., Дерлюкова Л. Е., Разинская И. Н., Окладнов Н. А., Штаркман Б. П. Влияние небольших концентраций пластификатора на упорядоченность структуры поливинилхлорида.— Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 2, с. 333.
12. Лебедев В. П., Окладнов Н. А., Шлыкова М. Н. Влияние условий полимеризации и термообработки на кристалличность поливинилхлорида.— Пласт. массы, 1968, № 4, с. 8.

Поступила в редакцию
27.VII.1980

CHANGE OF STRUCTURAL STATE AND VISCOELASTIC PROPERTIES OF PLASTICIZED POLYVINYL CHLORIDE UNDER THERMAL TREATMENT

Margulis P. M., Ovtchinnikov Yu. V., Samarskaya N. I.,
Lebedev V. P., Pitchugina S. V., Alekseev V. N.

Summary

Under thermal treatment of quenched samples of PVC containing the small amounts of diethylphthalate (3-20 weight %) the change of viscoelastic properties of a polymer (durability of the shape τ_s , rate of the development of forced rubbery deformation de/dt) is observed. The most changes of τ_s and de/dt proceed at temperatures of thermal treatment close to the glass transition temperature of plasticized PVC (transitional region). These effects are explained by the formation of supermolecular structures of mesomorphic type in the PVC/plasticizer system during the thermal treatment.