

7. Шорманов В. А., Крестов Г. А., Труников Е. А., Гусев В. Д. Кинетика диссоциации и образованияmonoэтилендиаминового комплекса Ni^{II} в водно-актоновых растворителях. — Ж. неорган. химии, 1975, т. 20, № 10, с. 2750.
8. Льюис Д., Уилкинс Р. Современная химия координационных соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 445.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
11.IV.1980

УДК 541.64 : 678.743

МИКРОМодифицирование поливинилхлорида и композиций на его основе

Романов А. С., Фридман М. Л., Завгородняя Н. В.,
Андронова Г. П.

Длинноцепочечное строение макромолекул приводит к тому, что даже в аморфном состоянии в полимерах в той или иной степени сохраняется структурная упорядоченность. Существование относительно устойчивых структурных форм в пределах аморфного состояния (например, в расплавах) полимеров можно представить как «микромозаичность» материала, сохраняющуюся даже при значительных механических воздействиях на материал при его переработке [1]. Наличие гетерогенности строения аморфных полимеров позволяет направленно регулировать их свойства, вводя в малых количествах вещества, играющие роль «структурных пластификаторов».

Подробное исследование эффекта аномально сильного влияния малых добавок низкомолекулярных веществ на текучесть расплавов полимеров было начато в работах [2, 3]. На примере расплавов ПЭ, ПП и ПС экспериментально было доказано, что существуют такие добавки, введение которых в микродозах (до 0,5 вес. %) может приводить к снижению вязкости расплавов полимеров в десятки раз [4–7]. Эффект микромодификации полимеров в аморфном состоянии позволяет направленно изменять их релаксационные и, следовательно, реологические характеристики, что может служить основой для создания композиционных материалов с улучшенными технологическими свойствами. При этом наблюдается аномальный ход концентрационной зависимости температуры стеклования T_c , определенной, например, термомеханическим методом [8, 9]. Близкие по смыслу, но очень слабо выраженные эффекты наблюдаются при пластификации ПВХ [10, 11] низкомолекулярными веществами, слабо взаимодействующими с полимером и играющими роль «внешних смазок».

В настоящей работе предпринята попытка реализовать эффект микромодификации на примере ПВХ и композиций на его основе.

Сохранение структурных образований в текучем состоянии характерно для ПВХ. Еще в 1967 г. Беренс [12] пришел к выводу, что течение расплава ПВХ происходит не на молекулярном уровне, а путем перемещения значительно более крупных надмолекулярных образований. Дальнейшее исследование особенностей реологического поведения расплавов ПВХ [13] различной молекулярной массы подтвердило эти соображения. Было показано, что по характеру течения ПВХ приближается скорее к многофазному АБС-пластику, чем к однофазному ПС. Отметим, что влияние температуры на вязкостные свойства ПВХ проявляется сильнее всего в диапазоне температур 190–210°, что послужило основанием предполагать наличие этой температуре своеобразного релаксационного пе-

рехода [14]. Гайлом [15] было показано, что получаемый в результате полимеризации ПВХ состоит из частиц размером 0,1–0,2 мкм, которые обнаруживаются даже в пластифицированном материале. Однако при очень высоком содержании пластификатора (например, более 50 вес. ч. диоктилфталата) идентифицируется только так называемая «нодуль-структура»— частицы размером на два порядка меньше. Гайл и сотр. считают, что эти «нодулы» представляют собой мельчайшие структурные единицы, ответственные за механизм течения ПВХ. Такая особенность структуры расплава ПВХ не только обуславливает своеобразие вязкостных свойств этого термопласта, но и существенно отражается на его способности накапливать высокоэластические деформации. Так, например, разбухание после экструзии, определяемое по существу высокомолекулярной плотностью расплавов, для ПВХ значительно ниже, чем для других термопластов и в противоположность последним возрастает с повышением температуры. Это может объясняться тем, что при определенном возрастании температуры происходит разрушение надмолекулярных образований («нодулей») и переход к обычному механизму течения. Частицы, практически полностью сохраняющиеся в расплаве до температуры 180° и постепенно разрушающиеся в интервале температур 180–210°, не способны накапливать обратимые деформации. После их разрушения усиливается ориентация макромолекул, что приводит к накоплению значительных высокоэластических деформаций. По данным работы [14], на кривой зависимости разбухания жесткого ПВХ от температуры обнаруживается перегиб при температуре ~192°. Изложенное объяснение хорошо коррелирует с изменением микроструктуры расплава (см., например, микрофотографии в работах [14, 15]).

Эффект аномально сильного снижения вязкости расплава ПВХ и температуры стеклования был обнаружен нами при введении полифенилметилсиликсановой жидкости (ПФМС-4) в супензионный ПВХ.

Хорошо известно, что эффективность влияния микродобавок полиграносилоксанов в существенной степени зависит от способа их введения в полимер [16]. При этом наиболее полное совмещение компонентов достигается растворением полимера и модифицирующей добавки в общем растворителе с последующим их выделением из раствора. Введение микродобавок сухим методом по обычной технологии оказывается менее эффективным. Особый интерес как с теоретической, так и с технологической точек зрения представляют два вопроса, а именно: нахождение области концентраций ПФМС-4, в которой максимально сильно проявляется уменьшение эффективной вязкости и снижение T_c полимера, а также изучение влияния содержания пластификатора в ПВХ-композициях на эффект снижения вязкости расплавов при введении оптимального количества микродобавок.

Эксперименты проводили на супензионном ПВХ марки С-70. Образцы содержали ПВХ (100 вес. ч.), стабилизатор — стеарат свинца (2 вес. ч.) и пластификатор — стабилизатор — эпоксидированное соевое масло (5 вес. ч.). Содержание ПФМС-4 варьировали от 0,05 до 1 вес. %. Микродобавки вводили двумя способами. Для первой серии экспериментов жидкость ПФМС-4 предварительно растворяли в ацетоне и перемешивали с основным полимером до полного удаления растворителя. Образцы для второй серии экспериментов готовили «сухим» способом, используя в качестве дисперсионной среды пластификатор диоктилфталат. Содержание пластификаторов в этих опытах изменяли от 0 до 45 вес. ч. После смешения повторно перемешивали смесь в расплаве, используя для этого пластограф «Брабендера», при температуре 180° и частоте вращения рабочих органов 20 мин⁻¹. Время перемешивания определяли по степени гомогенизации смеси (фиксировали момент достаточно полной гомогенизации), о которой судили по достижению постоянного крутящего момента M_{kr} на валу смесительного инструмента пластикационной камеры пластографа.

Для всех образцов на экструзионном пластометре ИИРТ-М определяли показатель текучести расплава (по ГОСТ 11645-65) при температуре 180°, постоянных нагрузках 100 и 216 Н и времени выдержки материала в камере пластометра 4 мин.

Термомеханические исследования проводили на оригинальном приборе, изготовленном на базе стандартного экструзионного пластометра ИИРТ-М. Изменение тем-

пературы в приборе задавали с помощью программатора температуры по линейному закону со скоростью 2,5 град/мин; при этом нагрузка на образец составляла 62 Н. Термическую деструкцию образцов контролировали по величине характеристической вязкости ПВХ в циклогексаноне.

На рис. 1 приведена зависимость величины показателя текучести расплава от содержания ПФМС-4 в ПВХ. Введение в ПВХ полиорганосилоксановой жидкости в количествах 0,1–0,16 вес. % приводит к увеличению

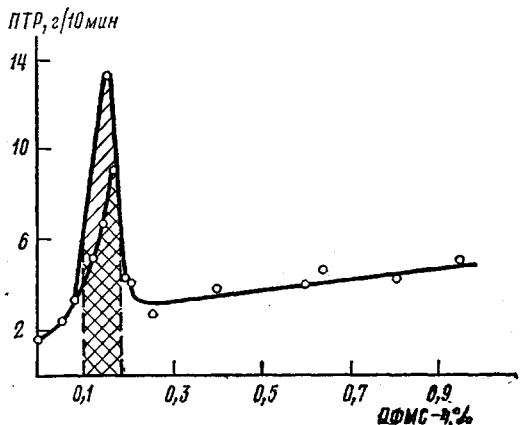


Рис. 1. Зависимость текучести расплава (ПТР) ПВХ-композиций от содержания ПФМС-4. Состав базовой композиции: смола ПВХ С-70 – 100 вес. ч; стеарин свинца – 2 вес. ч; эпоксидированное соевое масло – 5 вес. ч. Заштрихована область оптимальных концентраций ПФМС-4

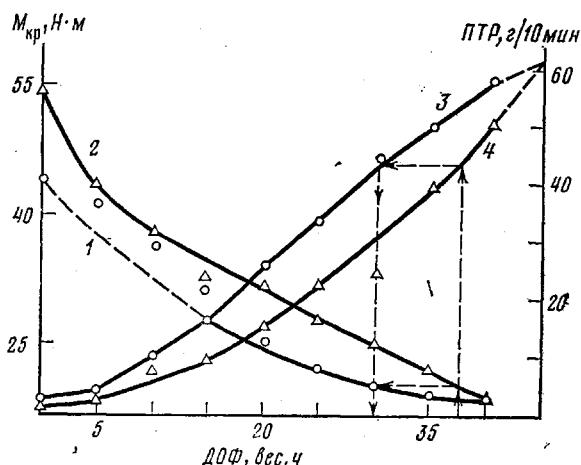


Рис. 2. Влияние содержания пластификатора на величину M_{kp} (1, 2) и ПТР (3, 4) композиций на основе ПВХ, содержащих диоктилфталат (2, 4) и ДОФ+0,13% ПФМС-4 (1, 3)

этого показателя более чем в 6 раз. Дальнейшее увеличение количества ПФМС-4 приводит, наоборот, к уменьшению показателя текучести расплава до начальной величины, далее она остается практически на одном уровне (с незначительным возрастанием). Это, по-видимому, связано с разрыхлением и даже с разрушением надмолекулярных образований, в частности с проникновением микродобавки внутрь этих агрегатов, что приводит к переходу от «структурной» к «молекулярной» пластифи-

ции. В последнем случае столь малое количество добавки неспособно обеспечить истинную пластификацию (на молекулярном уровне).

Зависимости изменения величины крутящего момента M_{kp} пластографа «Брабендер» и показателя текучести расплава для ПВХ-композиций, модифицированных оптимальным количеством микродобавки ПФМС-4, введенной по «сухому» методу (кривые 1, 3) и без нее (кривые 2, 4), от содержания пластификатора показаны на рис. 2. Введение микродобавки ПФМС-4 значительно снижает эффективную вязкость расплава ПВХ-композиций и энергозатраты на пластикацию материала. Некоторые отклонения кривой 1 на рис. 2 от экспериментальных данных и незначительное увеличение показателя текучести расплава при содержании диоктил-

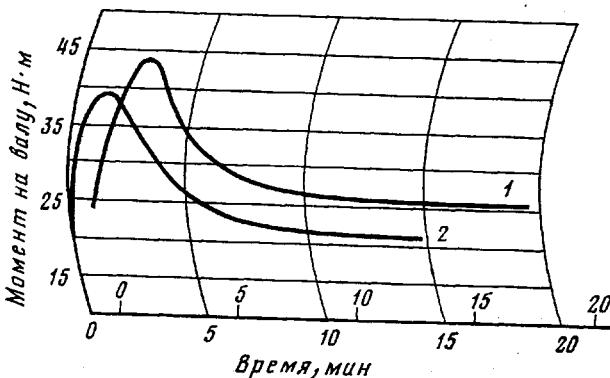


Рис. 3. Пластограммы ПВХ-композиций без микродобавки (1) и с 0,13 вес.% ПФМС-4 (2)

фталата до 15–20 вес. ч (на рис. 2 показано пунктирной линией) объясняется, по-видимому, плохим распределением микродобавки в малом количестве пластификатора и, следовательно, во всей композиции в целом. Отметим, что при больших количествах пластификатора эффект микромодификации расплава заметно снижается, а при содержании диоктилфталата более 50 вес. ч совсем не проявляется. Сопоставление величин M_{kp} и показателя текучести расплава для ПВХ-композиций (рис. 2) с добавкой ПФМС-4 и без нее позволяет сделать вывод о том, что эффект микромодификации может обеспечить снижение необходимого количества пластификатора в композиции на ~20% без ухудшения реологических и технологических свойств полимера при формировании изделий.

Типичные пластограммы, получаемые при испытаниях ПВХ-композиций на пластографе «Брабендер», представлены на рис. 3. Вид этих кривых наглядно демонстрирует влияние микромодификации расплава ПВХ-композиций на их технологические свойства.

Термомеханические исследования позволили обнаружить резкое падение T_c ПВХ при введении в него оптимального количества ПФМС-4. Зависимость T_c композиций на основе ПВХ от содержания микродобавки представлена на рис. 4, из которого видно, что в достаточно узкой области содержания микродобавки (~0,15 вес.%) происходит резкое снижение температуры стеклования полимера (более чем на 30°). Следует отметить при этом, что зависимость значения T_c ПВХ от концентрации добавки весьма своеобразна и демонстрирует еще одну разновидность эффекта «структурной» пластификации, не отмеченную ранее [3] и присущую исследованной системе ПВХ – ПФМС-4.

Таким образом, введение модифицирующих добавок ПФМС-4 в ПВХ обеспечивает резкое снижение эффективной вязкости расплавов компо-

зий. Этот прием можно рекомендовать для направленного изменения реологических свойств хлорсодержащих полимеров. Для регулирования реологических свойств ПВХ-композиций необходима тщательная отработка операции совмещения микродобавок с полимером, что диктуется узким интервалом оптимальных концентраций микродобавки (0,10—0,16 вес.%) ПФМС-4. В этой же области концентраций происходит и резкое падение T_c ПВХ-композиций, причем повышение температуры и введение обычно используемых низкомолекулярных пластификаторов снижают эффективность воздействия микродобавок. Однако в диапазоне содержания диоктилфталата от 10 до 30 вес. ч. эффект аномально резкого снижения вязкостных свойств проявляется достаточно сильно. Это может быть использовано для создания композиций с улучшенными технологическими свойствами и для интенсификации процессов формирования. Кроме того, введение микродобавок позволяет на 10—20% сократить содержание пластификаторов, что создает предпосылки для значительного понижения себестоимости полимерных композиций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969, 309 с.
2. Андрианова Г. П., Каргин В. А. Влияние малых добавок низкомолекулярных пластифицирующих веществ на вязкость расплавов полипропиленов.— Докл. АН СССР, 1968, т. 183, № 3, с. 587.
3. Андрианова Г. П., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. Структурная пластификация полимеров.— Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 2, с. 266.
4. Натов М. А. Структурная пластификация полимеров: Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. София: Высший химико-технологич. ин-т, 1968, 62 с.
5. Фридман М. Л., Андрианова Г. П., Березкин В. И., Иванюков Д. В. Модифицирование расплавов полипропиленов полироганосилоксановой жидкостью ПЭС-5.— Пластич. массы, 1972, № 10, с. 42.
6. А. С. 456813 (СССР). Способ получения формовочных композиций на основе полипропилена / Фридман М. Л.— Опубл. в Б. И., 1975, № 2.
7. Брысин Ю. П., Ященко Б. П., Колчанова Н. С. Пластификация окрашенного полистирола полиэтиленсиликатной жидкостью ПЭС-5.— В АН: Техническая и экономическая информация НИИПМ. М.: НИИПМ, 1977, 2 (134) с. 15.
8. Каргин В. А., Козлов П. В., Максимова Р. М. О двух типах пластификации жесткоцепенных полимеров.— Докл. АН СССР, 1960, т. 135, № 2, с. 357.
9. Козлов П. В., Тимофеева В. Г., Каргин В. А. Влияние низкомолекулярных веществ, сорбированных надмолекулярными структурами, на механические свойства жесткоцепенных полимеров.— Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 4, с. 886.
10. Разинская И. Н., Козлов П. В., Штаркман Б. П. Исследования диэлектрических свойств пластифицированного ПВХ.— Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 4, с. 516.
11. Разинская И. Н., Козлов П. В., Штаркман Б. П., Игнатьева Л. П. Внутри- и межчаечная пластификация поливинилхлорида.— Высокомолек. соед., 1963, т. 4, № 12, с. 1850.
12. Berens A. R. Flow behavior of PVC melts.— Polymer Engng Sci., 1968, v. 8, № 5, p. 1034.
13. Münstedt J. Einflub der Molecular masse von PVC auf die Reologische Eingenschaften.— Angew Makromolek. Chemie, 1975, B. 47, № 95, S. 229.
14. Pezzin G. Reology and Plasticization of Polyvinyl Chloride.— Pure and Appl. Chem., 1971, v. 26, № 1, p. 241.
15. Geil P. H., Singleton C., Isner J., Collins E. A. Processing — Morphology — Property Studies of Poly(Vinyl) Chloride.— Polymer Engng Sci., 1974, v. 14, № 5, p. 375.
16. Малкин А. Я., Фридман М. Л. Реология и проблемы технологии пластических масс.— Пласт. массы, 1976, № 8, с. 23.

Научно-производственное
объединение «Пластик»

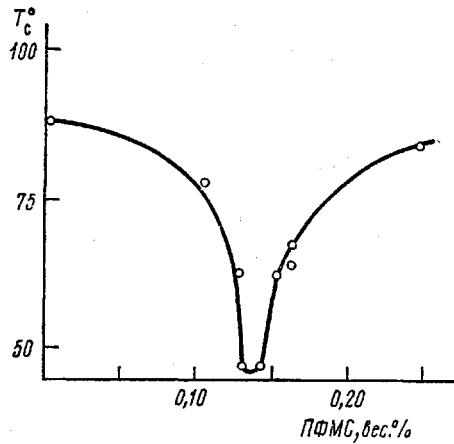


Рис. 4. Зависимость T_c ПВХ-композиции от содержания микродобавки ПФМС-4

Поступила в редакцию
11.IV.1980