

УДК 541.64:547.39

ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИЗОЛЕЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПРОЦЕССЕ ИХ ПЕРЕХОДА В ПЛАСТИГЕЛЬ

**Яновский Ю. Г., Васин А. В., Виноградов Г. В.,
Булынко А. В., Сорочкин Ю. Б., Фиошина М. А.**

В работе на основании измерения вязкоупругих характеристик, данных электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и калориметрии изучен механизм перехода пластизоля на основе сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой в пластигель при различных температурах и составах сополимера. Установлена взаимосвязь между изменением структуры системы в процессе ее перехода в пластигель и вязкоупругими характеристиками, измеряемыми в условиях малоамплитудного периодического деформирования. Изучены прочностные свойства пластигелей на основе акриловых мономеров.

Одним из перспективных методов переработки полимерных композиционных материалов является пластизольный. Его сущность заключается в следующем: исходный продукт пластизоль — дисперсия частиц полимера в пластификаторе — заливается в форму необходимого изделия и нагревается при определенной температуре; при этом вследствие резкого возрастания диффузии пластификатора в полимер последний набухает и образует прочный и эластичный материал — пластигель. Макромолекулы пластигеля связаны в пространственную стабильную физическую сетку молекулярными силами различной природы. Отличительной особенностью пластигеля является способность проявлять большие обратимые (эластические) деформации и практически их полная неспособность течь при напряжениях, не вызывающих механическое разрушение. Эффективность использования пластизоля определяется прежде всего способностью полимера к пастообразованию (его ограниченному набуханию в пластификаторе при комнатных температурах) и образованию пластигеля при повышенных температурах. Важное значение здесь имеют изучение процесса набухания и установление закономерностей, характеризующих его протяженность во времени и скорость в зависимости от соотношения реагентов в композиции и температуры, а также исследования получаемых при этом физико-механических свойств готового материала.

Классический пастообразующий полимер — ПВХ. Пластизоли на основе ПВХ используют для различных покрытий, получения пенопластов, искусственной кожи, клеев и других изделий [1]. В последнее время промышленность уделяет большое внимание сополимерам на основе акриловых мономеров, которые можно перерабатывать при более низких температурах. Однако особенности механизма образования пластигеля из этих сополимеров практически не изучены. Процесс возникновения и формирования структуры пластигеля сопровождается прежде всего изменением вязкоупругих характеристик системы. Их регистрация в зависимости от времени действия температуры и величины последней должна позволить охарактеризовать процесс в целом — от начальной до завершающей стадии.

В данной работе изучали систему на основе пластифицированного сополимера метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК).

Содержание МАК в сополимере изменяли от 5 до 12%. Соотношение сополимер: пластификатор составляло 1 : 2.

Вязкоупругие характеристики оценивали по данным динамического метода исследования при малоамплитудном гармоническом деформировании на приборе ДХП-1 [2] с рабочим узлом в виде коаксиальных цилиндров. При этом измеряли действительную и мнимую составляющие комплексного динамического модуля сдвига – модуль накопления G' и модуль потерь G'' , которые определяют накопление упругой энергии и диссипативные потери в системе соответственно. Динамический метод позволяет фиксировать вязкоупругие свойства системы на любой стадии организации структуры, включая конечное состояние. Одна из особенностей метода заключается в возможности проведения измерений при очень малых амплитудах деформаций, когда структура материала не изменяется под влиянием деформирования (адструктурные испытания).

Параллельно с реологическими измерениями, используя электронную микроскопию (РЭМ-200) и метод широкоугловой рентгенографии (дифрактометр ДРОН, $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение с Ni-фильтром), определяли размер частиц сополимера на различных стадиях процесса и степень упорядоченности структуры системы. На дифференциальном калориметре в полигерметическом режиме нагревания (скорость 4 град/мин) оценивали температуру стеклования исходных и пластифицированных образцов.

В работе также проводили регистрацию важного технологического параметра – живучести, – времени существования системы в виде пластизола, которое фиксировалось по моменту резкого возрастания вязкости системы в условиях стационарного сдвигового течения при постоянной скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Эти испытания проводили на вискозиметре «Rheotest-2» при $\dot{\gamma}=0,166 \text{ c}^{-1}$ в зазоре между коаксиальными цилиндрами.

Физико-механические характеристики пластигеля изучали на модифицированном приборе Журкова [3]. При этом определяли долговечность образцов t^* при значениях напряжений $\sigma=2 \cdot 10^4 \text{ Па}$ и начальную деформацию ε_0 при значениях $\sigma=7,5 \cdot 10^3 \text{ Па}$.

Пластизолы для исследования готовили смешением исходных компонентов в вакуумном смесителе при комнатной температуре в течение 30–40 мин до получения однородной и стабильной по вязкости дисперсии полимера в пластификаторе. Образцы для физико-механических испытаний в виде пластин $50 \times 5 \times 2 \text{ мм}$ готовили в специальных формах, в которые заливали пластизол и выдерживали при 80° в течение 2 сут.

На рис. 1 приведены динамические характеристики пластизолей сополимера MMA – МАК в виде зависимостей модуля накопления и тангенса угла механических потерь $\tan \delta = G''/G'$ от времени τ для разных составов сополимеров и температур эксперимента при частоте деформирования $\sim 1 \text{ с}^{-1}$. Видно, что кривые $G'(\tau)$ и $\tan \delta(\tau)$ условно можно разбить на несколько характерных участков – зон. В виде схемы это представлено на рис. 2, в нижней части которого даны зависимости G' и $\tan \delta$ в функции времени, а в верхней – соответствующий этому механизм изменения структуры системы, согласно данным электронной микроскопии (рис. 3).

На начальном этапе (рис. 2, зона I) система практически стабильна, поэтому модуль G' и $\tan \delta$ полимерной суспензии слабо меняются во времени. Затем (зона II) происходит распад агрегатов спекшихся латексных частиц (см. также рис. 3). Повышение упругости системы в зоне II (G' растет, а $\tan \delta$ снижается) может быть объяснено, по-видимому, образованием коагуляционного каркаса из первичных латексных частиц. После распада агрегатов пластификатор начинает активнее диффундировать в поверхностные слои зерен полимера, вызывая их набухание (зона III). Рост модуля G' и снижение $\tan \delta$ при этом замедляются. Пластификация вызывает понижение температуры стеклования T_c сополимера. Так, T_c сополимера MMA – МАК, содержащего 9,53% МАК, равна 400 К, а T_c пластифицированного сополимера равна 320, 295, 230 К при 10, 20, 40 мол. % пластификатора. При достижении T_c температуры эксперимента резко повышается скорость диффузии пластификатора в полимер (зона IV).

Вследствие развития процесса взаимодиффузии происходит слияние набухших частиц, т. е. начинает формироваться структура пластигеля. Модуль G' при этом резко растет, система переходит из жидкогообразного в каучукоподобное состояние, а на зависимости $\tan \delta(\tau)$ проявляется максимум. Естественно, что период, предшествующий этому моменту, следует считать индукционным τ_i ; он соответствует зонам I–III. По мере того как процесс образования пластигеля охватывает весь объем материала, модуль G' увеличивается, а $\tan \delta$ снижается, что можно объяснить возрастанием упорядоченности внутренней структуры системы. Об этом

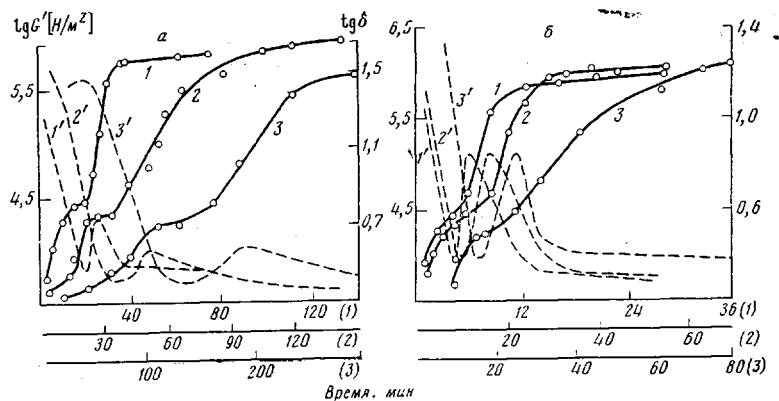


Рис. 1. Зависимость модуля накопления G' (1–3) и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ ($1'-3'$) от времени в процессе перехода пластизола в пластигель сopolимера MMA – MAK, содержащего 9,53% (а) и 5% (МАК) (б) при температуре 50 (1, $1'$), 55 (2, $2'$), 60° (3, $3'$)

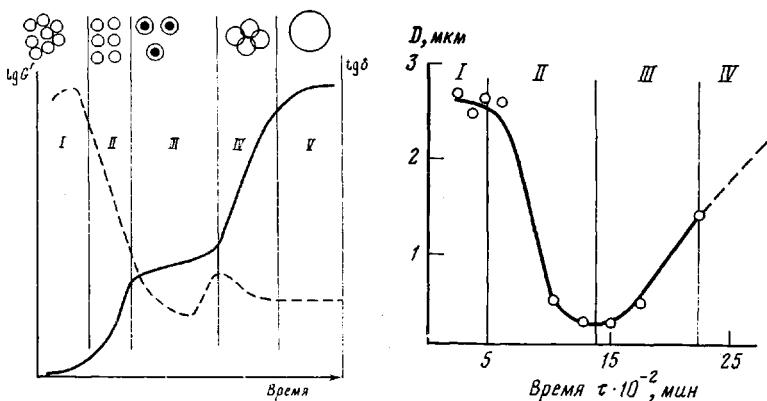


Рис. 2

Рис. 2. Схема изменения структуры и вязкоупругих характеристик сополимеров на основе акриловых мономеров в процессе образования из них пластигеля

Рис. 3. Изменение размеров частиц D во времени для сополимера MMA – MAK, содержащего 9,53% МАК при 50°

свидетельствуют и прямые экспериментальные данные рентгеноструктурного анализа. На полученных дифрактограммах наблюдается увеличение по сравнению с исходным пластизолом дифракционных максимумов и заметный их сдвиг в сторону больших углов дифракции, свидетельствующий об уменьшении межплоскостных расстояний в результате уплотнения структуры упорядоченных областей. После завершения образования пластигеля (зона V) система практически стабильна во времени: модуль G' и $\operatorname{tg} \delta$ не изменяются. Значения G' в этой области достигают величины 10^5 – 10^6 Па, что типично для систем, находящихся в высокоэластическом состоянии.

Как видно из рис. 1, расположение и протяженность отдельных зон на кривых $G'(\tau)$ и $\operatorname{tg} \delta(\tau)$ зависят от состава сополимера и температуры. Так, например, зона I вырождается с ростом температуры и уменьшением количества карбоксильных групп в сополимере. В работе также было показано, что индукционный период $\tau_{\text{и}}$, оцениваемый из данных динамических измерений, и живучесть пластизола $\tau_{\text{ж}}$, определяемая по результатам вискозиметрических исследований, практически эквивалентны. Это хорошо видно из сопоставления полученных при одинаковых температурах зависимостей $\tau_{\text{и}}$ и $\tau_{\text{ж}}$ в функции состава сополимера (рис. 4). $\tau_{\text{и}}$ и $\tau_{\text{ж}}$ растут с увеличением содержания МАК в сополимере и снижением температуры опыта.

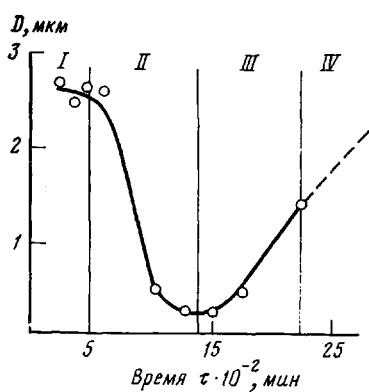


Рис. 3

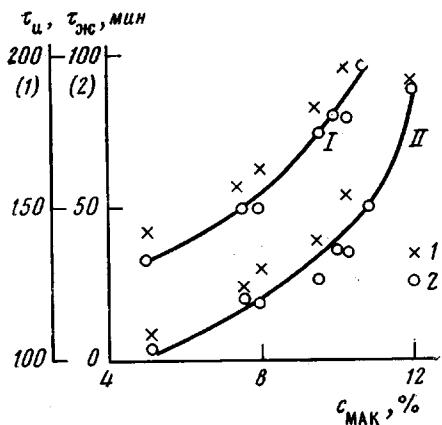


Рис. 4

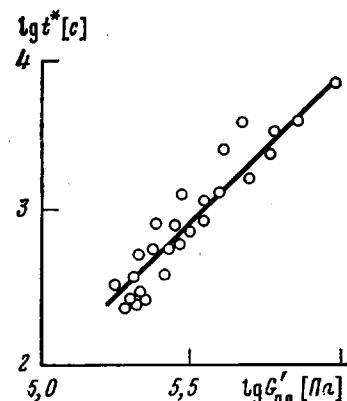


Рис. 5

Рис. 4. Индукционный период τ_i (1) и живучесть пластизола $\tau_{жк}$ (2) в зависимости от состава сополимера при 50 (I) и 60° (II)

Рис. 5. Взаимосвязь между долговечностью t^* и динамическим модулем накопления $G'_{пп}$ для пластигеля на основе сополимера MMA – МАК

В данной работе было также установлено, что протяженность отдельных зон на кривых $G'(\tau)$ и $\operatorname{tg} \delta(\tau)$ и, в частности, индукционный период определяются также и рядом технологических факторов: способом выделения сополимера, природой, концентрацией и способом ввода эмульгатора и др. (табл. 1).

Таблица 1

Изменения индукционного периода пластизола на основе MMA – МАК в зависимости от некоторых технологических параметров его получения

Строение эмульгатора	Концентрация, мол.-%	Способ ввода эмульгатора	Индукционный период, τ_i при 60°
$R-SO_3Na$ ($R=C_{15}-C_{20}$)	2	Растворен в воде	5
$C_6H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O_{12})SO_3Na$	2	То же	5
$C_6H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{12}SO_3NH_4$	2	»	5
$C_6H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{12}POOH$	1	»	9
$C_6H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{12}POOH$	2	»	20
$C_6H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{12}POOH$	3	»	16
$C_6H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{12}POOH$	2	Растворен в мономерах	22
$C_6H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{12}POOH *$	2	Растворен в воде	20

*Полимер выделен коагулированием.

Примечание. Латекс высушен на входе в сушику при 200°, на выходе — при 100°.

Таблица 2

Свойства пластигелей на основе сополимера MMA – МАК – ГМА

Состав сополимера, вес.-%			Долговечность $lg t^*$, с	Начальная деформация ϵ , %	Живучесть $\tau_{жк}$ (мин) при 60°
MMA	МАК	ГМА			
90,2	9,8	—	2,7	130	90
90,0	9,8	0,2	4,2	160	190
85,2	9,8	5,0	4,5	180	1200
80,2	9,8	10,0	4,4	170	1500
90,8	9,0	0,2	3,9	160	120
86,0	9,0	5,0	4,0	160	700
81,0	9,0	10,0	4,1	170	1800
88,8	11,0	0,2	3,9	170	600
84,0	11,0	5,0	4,3	160	1400
79,0	11,0	10,0	4,3	170	2000

Анализ вязкоупругого поведения пластизолей в процессе перехода их в пластигель на основании данных динамических измерений позволяет не только быстро и надежно оценить особенности процесса, но также охарактеризовать физико-механические свойства полученного пластигеля. На рис. 5 представлены результаты сопоставления долговечности t^* и динамического модуля накопления пластигеля G_{pl}' (значения G_{pl}' взяты в зоне V, где они практически постоянны). Видно, что между величинами существует прямая взаимосвязь.

Полученные выше результаты о механизме образования пластигелей на основе акриловых мономеров могут служить базой для разработки новых пластизольных компаундов с улучшенными эксплуатационными параметрами. При этом за основу может быть взята модель пластигеля, структура которого обусловлена образованием прочных молекулярных связей. Естественно, что увеличение полярности сополимера, например, за счет введения третьего мономера, должно приводить к увеличению живучести и прочностных свойств пластизольной композиции. Это было подтверждено экспериментально при введении в состав сополимера ММА — МАК третьего мономера — глицидилметакрилата (ГМА) (табл. 2). Видно, что живучесть пластизолей увеличивается более чем на порядок, а прочностные свойства возрастают в ~1,5 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975. 248 с.
2. Ульянов Л. П., Яновский Ю. Г., Неймарк В. М., Сергеенков С. И. Заводск. лаб., 1973, т. 39, № 11, с. 1402.
3. Железнов В. И., Фальковский М. Г. Заводск. лаб., 1973, т. 39, № 4, с. 476.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
10.VII.1984

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

VISCOELASTIC PROPERTIES OF PLASTISOLS ON THE BASIS OF THE COPOLYMER OF METHYL METHACRYLATE WITH METHACRYLIC ACID IN THE PROCESS OF THEIR TRANSITION INTO PLASTIGEL

*Yanovskii Yu. G., Vasin A. V., Vinogradov G. V.,
Bulyntko A. V., Sorochkin Yu. B., Fioshina M. A.*

S u m m a r y

Basing on measuring of viscoelastic characteristics, data of electronic microscopy, X-ray analysis and calorimetry the mechanism of the transition of plastisol on the basis of the copolymer of methyl methacrylate with methacrylic acid into plastigel has been studied at various temperatures and copolymer compositions. The correlation between the change of the structure of the system during its transition into plastigel and viscoelastic characteristics measured in conditions of small-amplitude periodic deformation was found. The strength properties of plastigels on the basis of acryl monomers were studied.