

УДК 541.64:532.77:547.322

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРА, ПРИРОДЫ
И КОНЦЕНТРАЦИИ ПЛАСТИФИКАТОРА
НА ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ И СОПОЛИМЕРАХ ВИНИЛХЛОРИДА**

***Маргулис П. М., Овчинников Ю. В., Лебедев В. П.,
Шлыкова М. Н., Еронман А. Г.***

Дефектообразование, которое имеет место при нагревании пластифицированных материалов, является следствием задержанных высокоэластических деформаций и напряжений, сохранившихся после изготовления или деформирования материала. Оно существенно уменьшается при ухудшении надмолекулярной организации полимера или сополимера, при повышении концентрации и улучшении термодинамического средства пластификатора. Наблюдаемые эффекты объясняются с точки зрения влияния надмолекулярных образований полимера, являющихся физическими узлами пространственной сетки, на задержанную высокоэластическую деформацию.

Ранее было показано [1, 2], что при нагревании пластифицированного ПВХ в последнем возможно возникновение дефектов в отсутствие активных сред и внешних деформирующих усилий. Появление дефектов обусловлено задержанными высокоэластическими деформациями и напряжениями, сохранившимися после изготовления образцов. Было высказано предположение [2], что причиной сохранения в образцах пластифицированного ПВХ задержанной высокоэластической деформации являются межмолекулярные узлы физической сетки, образуемые кристаллитами или другими менее совершенными структурными образованиями, которые фиксируют ориентированное состояние макромолекул.

Известно, что пластификация ПВХ низкомолекулярными соединениями приводит к уменьшению числа как высокоорганизованных структурных элементов [3] (за пределами области «антипластификации»), так и физических узлов пространственной сетки пластифицированного полимера [4, 5]. К подобному результату может привести и введение в цепь ПВХ звеньев второго сомномера [6]. Исходя из сказанного, можно предположить, что пластификация ПВХ, а также сополимеризация винилхлорида (ВХ) с другими мономерами в той или иной мере должны уменьшить склонность пластифицированных ПВХ и сополимеров ВХ к сохранению задержанной высокоэластической деформации и соответственно повысить стойкость их к дефектообразованию.

В качестве объектов исследования выбраны промышленный ПВХ (индекс синдиотактичности по ИК-спектрам $D_{635}/D_{690}=1,3$, степень кристалличности $\approx 9\%$, $T_c=82^\circ$); теплостойкий ПВХ (индекс синдиотактичности по ИК-спектрам $D_{635}/D_{690}=1,54$, степень кристалличности $\approx 10\%$, $T_c=96^\circ$), полученный методом низкотемпературной полимеризации [7]; сополимеры ВХ с винилацетатом (ВА) и ВХ с метилакрилатом (МА). Содержание второго сомномера (ВА и МА) варьировали от 0 до 20 вес.%. Пластификаторами служили дигидрофталат (ДГФ), ди-2-этилгексилфталат (ДОФ), дидецилфталат (ДДФ), дидодецилфталат (ДДДФ). В случае композиций на основе ПВХ концентрацию пластификатора изменяли в пределах от 16,8 до 50 вес.%; при использовании сополимеров в рецептуру вводили ДОФ в количестве 27,1 вес.%. Пластификаторы выбирали с таким расчетом, чтобы они имели различное термодинамическое средство к полимеру.

ПВХ и сополимеры ВХ получали сус펜зионным методом в присутствии защитного коллоида метилцеллULOзы и инициатора ДАК в случае сополимера ВХ с ВА и перекиси лауриола для сополимера ВХ с МА. Состав сополимеров оценивали по содержанию хлора; об изменении величины ММ судили по константе Фикентчера K_f . Учитывая, что при изменении соотношения ВА : МА изменяется ММ сополимера, температуру процесса сополимеризации выбирали таким образом, чтобы независимо от состава значение K_f составляло 70 ± 2 .

Условия изготовления прозрачных образцов описаны в работе [2]. Вальцевание всех исследованных композиций осуществляли в области температур 130–165°, а последующее прессование при 170°.

Образование дефектов оценивали по изменению оптической и пикнометрической плотности образцов [2].

С целью уменьшения деформаций и напряжений, возникающих в полимере при формировании, членки толщиной $0,5 \cdot 10^{-3}$ м прогревали при 180° в течение 30 мин и охлаждали до комнатной температуры.

Задержанную высокомодульную деформацию пластифицированных пленок ε_a^1 определяли на одноосноориентированных образцах (удлинение 100%) по методике, описанной в работе [8], с точностью $\pm 5\%$ при температуре, превышающей на 20° температуру конца перехода полимерного материала из стеклообразного состояния в высокомодульное (соответственная температура). T_c определяли термомеханическим методом на приборе с периодическим нагружением и постоянной скоростью подъема температуры (1,5 град/мин).

Кривые термоусадки и терморелаксации внутренних напряжений образцов, изготовленных в одинаковых условиях ($T_{изг}=170^\circ$, степень вытяжки 100%), получали по методикам, описанным в работах [2, 9].

Степень кристалличности x пленок на основе ПВХ и сополимеров ВХ оценивали рентгенографическим методом [10]. В случае пленок, содержащих различное количество пластификатора, перед проведением расчета величины x из дифракционной картины образца вычитался соответствующий вклад рассеяния от пластификатора.

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

Существование связи между дефектообразованием и задержанной высокомодульной деформацией [2], по-видимому, должно найти отражение в одинаковой зависимости этих величин от природы и количества пластификатора.

На рис. 1 приведена температурная зависимость оптической плотности системы ПВХ – ДОФ, резкое изменение которой в области высоких температур (от 100 до 220°) является следствием развития дефектов в ходе нагревания пластифицированного ПВХ. Аналогичные зависимости получены и для других систем полимер – пластификатор. Как видно из рисунка, по мере увеличения содержания низкомолекулярного компонента ширина и высота области максимального изменения оптической плотности при нагревании становятся меньше, что указывает на уменьшение склонности к дефектообразованию. Вместе с тем при увеличении концентрации пластификатора растет температура начала помутнения образца.

Влияние содержания пластификатора на образование микро- и макродефектов в пластифицированном ПВХ более наглядно иллюстрируют значения интегральной оптической плотности ΣD , определенной в интервале температур от начала образования дефектов до их максимально-го развития, и относительной разности пикнометрических плотностей исходных и термообработанных образцов полимера $\Delta d/d$ (табл. 1).

Из результатов эксперимента, приведенных в табл. 1, видно, что для всех систем полимер – пластификатор характер изменения величин ΣD и $\Delta d/d$ аналогичен изменению величины ε_a .

В работах [11, 12] высказано предположение о том, что кристаллиты, имеющиеся в ПВХ, служат узлами пространственной сетки в пластифицированном полимере. По нашему мнению, физические узлы образуются не только за счет кристаллитов, но и за счет менее организованных надмолекулярных образований – мезоморфных структур с нематической упаковкой сегментов цепей [10, 13]. Подобного взгляда придерживаются другие авторы [14, 15].

С точки зрения влияния пластификатора на разрушение надмолекулярных структур, являющихся узлами физической сетки полимера, кристаллиты являются хорошей «меткой», поскольку их содержание в пластифицированном ПВХ (степень кристалличности) можно оценить экспериментально, например, методами ИК-спектроскопии или рентгенографии

¹ ε_a – деформация, сохраняющаяся в одноосноориентированных образцах после снятия внешних усилий.

Таблица I

Характеристика и свойства образцов пластифицированного ПВХ

Система	Содержание пластификатора, вес. %	D , отн. ед	$\frac{\Delta d}{d}$, %	e_3 , %
ПВХ (промышленный) – ДБФ	16,8	31	0,15	23
	27,1	20	0,13	17
	36,2	16	0,11	13
	43,2	12	0,10	12
	48,0	12	0,10	12
ПВХ (промышленный) – ДОФ *	16,8	38	0,21	30
	27,1	29	0,17	25
	36,2	24	0,13	23
	43,2	21	0,12	22
	48,0	21	0,12	22
ПВХ (теплостойкий) – ДОФ	16,8	45	0,30	40
	27,1	39	0,28	38
	36,2	35	0,26	36
	43,2	32	0,24	34
	48,0	31	0,23	33
ПВХ (промышленный) – ДДФ	16,8	41	0,23	36
	27,1	38	0,20	31
	36,2	29	0,19	29
	43,2	27	0,18	28
	48,0	26	0,17	28
ПВХ (промышленный) – ДДДФ	16,8	43	0,26	38
	27,1	35	0,23	33
	36,2	31	0,21	30
	43,2	29	0,20	29
	48,0	28	0,20	29

* х уменьшается в ряду 11; 10; 6; 4,5; 4,0 при увеличении содержания ДОФ.

[3]. Наблюдая изменение кристалличности ПВХ при изменении содержания пластификаторов, мы можем полагать, что аналогичным образом будет изменяться и содержание менее упорядоченных надмолекулярных элементов.

Из табл. 1 наглядно видно, что характер изменения кристалличности ПВХ и рассмотренных выше свойств в зависимости от количества введенного пластификатора (ДОФ) практически идентичен. Отмеченные особенности дают основание говорить о связи между физическими узлами сетки, задержанной высокоэластической деформацией, и склонностью к дефектообразованию. Чем ниже структурная организованность пластифицированного полимера, тем в меньшей степени он способен сохранять задержанные деформации и напряжения и растрескиваться при нагревании.

Согласно принятой концепции, объясняющей образование дефектов при нагревании пластифицированного ПВХ, увеличение концентрации пластификатора, казалось бы, должно понизить температуру начала «размораживания» задержанных высокоэластических деформаций, внутренние напряжения и температуру начала дефектообразования, поскольку увеличение количества пластификатора приводит к уменьшению числа узлов сетки в пластифицированном ПВХ [5]. В действительности начало резкого изменения указанных характеристик смещается в область более высоких температур.

Наблюдаемый эффект, по мнению авторов, можно объяснить тем, что пластификатор в первую очередь растворяет морфологически менее совершенные надмолекулярные структуры, которые бесспорно являются энергетически менее прочными и соответственно менее «теплостойкими» узлами, нежели структурные образования (узлы сетки), сохранившиеся в системе полимер – пластификатор. Иными словами, чем больше содержание пластификатора, тем меньше в пластифицированном полимере ос-

тается физических узлов, их спектр сужается, смещаясь в сторону более прочных узлов, и поэтому их распад начинается при более высоких температурах.

Прямыми доказательством высказанной точки зрения является факт смещения начала эндотермического пика на термограммах в область более высоких температур по мере увеличения содержания пластификатора в системе (рис. 2). Приведенные термограммы были получены для образ-

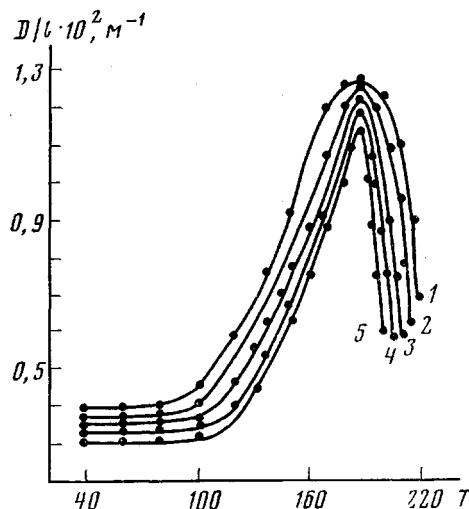


Рис. 1

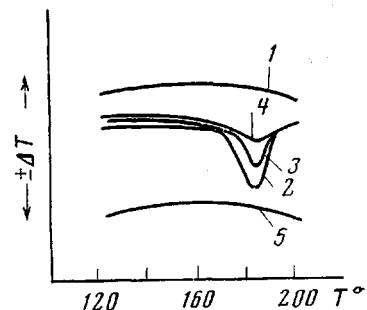


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость оптической плотности ПВХ, пластифицированного 16,8 (1); 27,1 (2); 36,2 (3); 43,2 (4); 48,0 вес.% ДОФ (5). Оптическая плотность D отнесена к толщине образцов l .

Рис. 2. Термограммы закаленных от 200° (1), выдержаных 30 мин при 170° (2–4) и вновь закаленных образцов (5) ПВХ, пластифицированного 16,8 (1, 2, 5); 36,2 (1, 3, 5) и 48 (1, 4, 5) вес.% ДОФ

цов пластифицированного ПВХ, выдержанных в течение 30 мин при 170°. Отсутствие эндотермических пиков на термограммах закаленных от 200° до комнатной температуры образцов, появление их на термограммах выдержанных объектов ($T_{выд} = 170^\circ$) и исчезновение при повторном снятии термограммы дают основание отнести наблюдавшиеся тепловые эффекты к разрушению (псевдоплавлению) надмолекулярных мезоморфных структур, образующихся в процессе термообработки.

Образование подобных структурных элементов при переработке пластифицированного ПВХ (прессование, каландрование, экструзия), выполняющих роль узлов сетки, приводит к фиксированию ориентированного состояния макромолекул, что является причиной задержанных высокоэластических деформаций и напряжений, почти всегда сохраняющихся в изготовленных материалах и изделиях.

Вышесказанное подтверждают также результаты экспериментов, полученные другими методами исследования. Как видно из рис. 3, во всех случаях с увеличением содержания пластификатора начало резкого изменения свойств, обусловленного распадом (псевдоплавлением) мезоморфных структур, смещается в область более высоких температур. Это положение иллюстрируют, например, кривые изотермического нагревания (рис. 3, б), характеризующие величину «замороженных» внутренних напряжений в изготовленных образцах, и кривые термоусадки (рис. 3, а).

Уменьшение величин эндотермических пиков (рис. 2) и максимумов на кривых изометрического нагревания (рис. 3) объясняется и хорошо согласуется с известным фактом уменьшения числа узлов сетки с увеличением содержания пластификатора [5].

Приведенные в табл. 1 данные позволяют также составить представление о влиянии природы пластификатора. Во всем диапазоне изученных

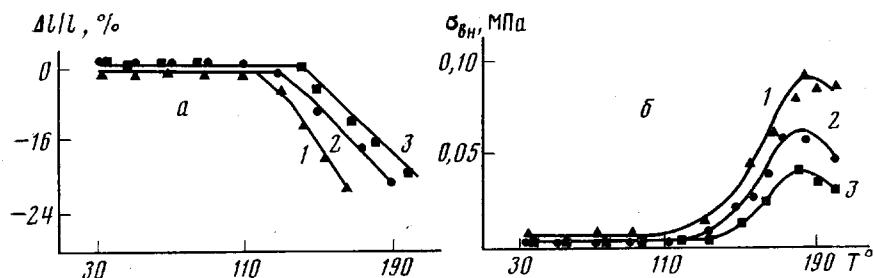


Рис. 3. Температурная зависимость изменения усадки (а) и внутренних напряжений (б) пластифицированного ПВХ. Содержание ДОФ 16,8 (1); 36,2 (2) и 48 вес.% (3)

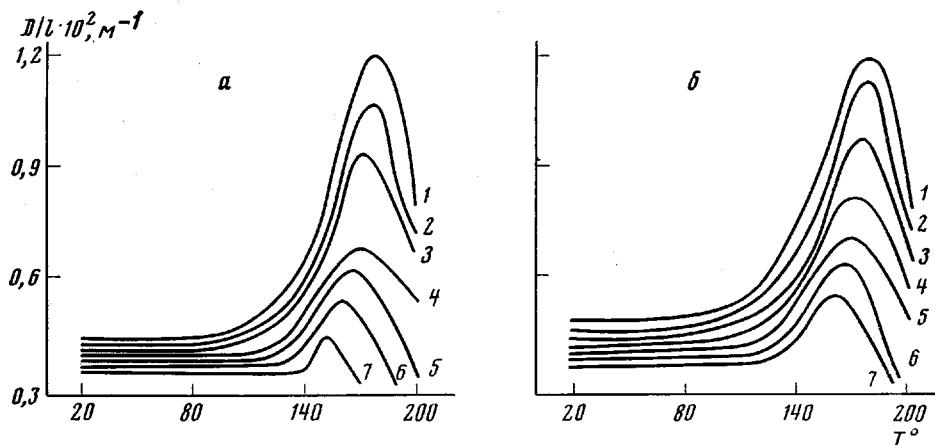


Рис. 4. Температурная зависимость оптической плотности сополимеров ВХ – ВА (а) и ВХ – МА (б), пластифицированных 27,1 вес.% ДОФ: а – содержание ВА 0 (1); 3,7 (2); 4,5 (3); 7,2 (4); 9,2 (5); 14,8 (6); 19,9% (7); б – содержание МА 0 (1); 1,3 (2); 4,0 (3); 7,1 (4); 10,0 (5); 15,0 (6); 20,0 (7)

концентраций для высших фталатов дефектообразование, равно как и задержанная высокоэластическая деформация, выражено намного сильнее, чем для низших фталатов. Эти результаты хорошо коррелируют с растворяющей способностью исследованных диалкилфталатов по отношению к ПВХ. В данном ряду она увеличивается от ДДДФ к ДБФ [15]. Чем лучше термодинамическое сродство полимера и пластификатора, тем в большей степени происходит разрушение надмолекулярных образований, ответственных за наличие узлов пространственной сетки, и, следовательно, тем меньше выражена тенденция к дефектообразованию.

Влияние надмолекулярной организации полимера. Уменьшение в полимере числа кристаллитов и других менее организованных надмолекулярных формирований, являющихся физическими узлами сетки, может быть осуществлено не только пластификацией ПВХ, но и путем сополимеризации ВХ с небольшим количеством другого мономера. Исходя из обсужденных выше результатов логично допустить, что и в этом случае должна прослеживаться связь между кристалличностью сополимера, задержанной высокоэластической деформацией и склонностью пластифицированного сополимера к дефектообразованию. В качестве примера нами рассмотрены сополимеры ВХ с ВА и ВХ с МА, пластифицированные ДОФ.

Как видно из табл. 2, увеличение в полимере содержания звеньев ВА и МА приводит к уменьшению числа кристаллитов и (как следовало ожидать) к уменьшению величины ϵ_3 . Примечательно, что ϵ_3 достигает минимального значения при таком содержании второго мономера ($\approx 20\%$), при котором кристалличность в пределах ошибки применяемого метода приближается к нулю. Факт сохранения в пластифицированных сополи-

мерах задержанной высокоэластической деформации даже в отсутствие кристаллитов подтверждает высказанное предположение о возможности образования узлов сетки за счет надмолекулярных структур с меньшей упорядоченностью, чем кристаллиты.

На рис. 4 приведены температурные зависимости оптических плотностей пластифицированных сополимеров ВХ с ВА и ВХ с МА разных составов. Величина оптической плотности образцов при нагревании уменьшается по мере увеличения в макромолекуле содержания звеньев второго мономера. Характер изменения величин интегральной оптической плотности и относительной разности пикнометрических плотностей исходных и термообработанных образцов в зависимости от состава сополимеров аналогичен характеру изменения ε_3 (табл. 2).

Таблица 2

Характеристика и свойства образцов сополимеров ВХ – ВА и ВХ – МА, пластифицированных 27,1 вес.% ДОФ

Содержание пластификатора в сополимерах, вес.%	ΣD , отн. ед.	$\frac{\Delta d}{d}, \%$	$\varepsilon_3, \%$	$x^*, \%$
–	22	0,14	21	9,0
3,7 ВА	15	0,10	16	5,5
4,5 ВА	11	0,09	14	4,5
7,2 ВА	10	0,06	14	4,0
9,2 ВА	8	0,04	10	3,0
14,8 ВА	5	0,03	8	1,0
19,9 ВА	2	0,02	6	1,0
–	23	0,15	22	9,0
1,3 МА	22	0,14	21	8,5
4,0 МА	18	0,12	18	5,5
7,1 МА	15	0,11	16	4,5
10,0 МА	12	0,09	14	3,5
15,0 МА	11	0,08	11	1,0
20,0 МА	9	0,07	9	1,0

* Оценку кристалличности сополимеров проводили в отсутствие пластификатора.

Результаты этих экспериментов позволяют сделать однозначный вывод: ухудшение надмолекулярной организации полимера должно способствовать получению пластифицированных материалов с более высокой стойкостью к растрескиванию при тепловых воздействиях. Высказанный тезис подтвержден при изучении дефектообразования в пластифицированных материалах на основе двух типов ПВХ, различающихся по уровню надмолекулярной организации. Для более упорядоченного теплостойкого ПВХ характерно высокое значение ε_3 и большая склонность к дефектообразованию по сравнению с менее упорядоченным промышленным полимером (табл. 1).

Таким образом, количество дефектов в пластифицированном ПВХ можно существенно уменьшить за счет применения пластификаторов, имеющих высокое термодинамическое средство к полимеру. Пластифицированные материалы с повышенной стойкостью к растрескиванию можно также получить путем использования сополимеров ВХ с небольшим содержанием второго мономера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маргулис П. М., Овчинников Ю. В. Образование дефектов в пластифицированном поливинилхлориде.– Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 6, с. 396.
2. Маргулис П. М., Овчинников Ю. В. Образование дефектов в пластифицированном поливинилхлориде.– Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 824.
3. Штаркман Б. П., Лебедев В. П., Яцынина Т. Л., Космынин Б. П., Герасимов В. И., Генин Я. В., Цвакин Д. Я. Дискретное малоугловое рассеяние рентгеновских лучей пластифицированным поливинилхлоридом.– Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 7, с. 1629.
4. Walter A. T. Elastik Properties of Polyvinil Chloride Gels.– J. Polymer Sci., 1954, v. 13, № 69, p. 207.

5. Гузеев В. В., Малинский Ю. М., Шкаленко Ж. И. Термоупругие свойства пластифицированного поливинилхлорида.— Высокомолек. соед. А, 1974, т. 17, № 8, с. 1843.
6. Rosen Y., Marshall W. E. The Effect of Copolymerization on Stereoregular Polyvinyl Chloride.— J. Polymer Sci., 1962, v. 56, № 164, p. 501.
7. Шарецкий А. М., Светозарский С. В., Котляр И. Б., Зильберман Е. Н. Синтез поливинилхлорида с повышенной теплостойкостью.— Пласт. массы, 1972, № 4, с. 9.
8. Теплов Б. Ф., Чадина А. А., Овчинников Ю. В. Влияние термообработки на стабильность размеров материалов из пластифицированного поливинилхлорида.— Труды по химии и химической технологии, Горький, 1972, вып. 3, с. 83.
9. Лайус Л. А., Кувшинский Е. В. Изотермический нагрев как метод изучения ориентированных твердых аморфных полимеров.— Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 4, с. 52.
10. 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.
11. Aiken W., Alterey T., Yanssen A., Mark H. The Research of Creep of Plasticized Vinylt.— J. Polymer Sci., 1947, v. 2, № 16, p. 178.
12. Хосода К. Остаточная деформация в поливинилхлориде.— Когё кагаку дзасси, 1960, т. 63, № 9, с. 1643.
13. Nardi V., Pisent G., Mammi M. Cristallite Growth Induced by Ultrasonics and Irreversible Processes in a Long-Chain Polymer (P. V. C).— Nuovo cimento, 1962, v. 26, № 1, p. 1.
14. Штаркман Б. П. Физико-химические исследования в области переработки и пластификации поливинилхлорида: Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1971, 195 с.
15. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975.

Поступила в редакцию
10.IX.1980

**INFLUENCE OF THE POLYMER STRUCTURE, NATURE
AND CONCENTRATION OF PLASTICIZER ON THE FORMATION
OF DEFECTS IN PLASTICIZED POLYVINYL CHLORIDE
AND VINYL CHLORIDE COPOLYMERS**

*Margults P. M., Ovtchinnikov Yu. V., Lebedev V. P.,
Shlykova M. N., Kronman A. G.*

Summary

The formation of defects under heating of plasticized polymers is a consequence of retarded high-elastic deformations and stresses retained after formation or deformation of the material. This process is essentially decreased for worse supermolecular organization of a polymer or copolymer, higher concentration and better thermodynamic affinity of the plasticizer. The observed effects are explained from the viewpoint of the influence of supermolecular structures of a polymer being the physical nodal points of the three-dimensional network on the retarded high-elastic deformation.