

УДК 541.64:539.3

**ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА, СОДЕРЖАЩЕГО
СТРУКТУРНО-РЕГУЛИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ**

Ганчева Т., Маринова А., Матеев М.

Описано влияние малых добавок ряда низкомолекулярных веществ на механические свойства ПВХ. Показано, что в ряде случаев основное изменение модуля упругости и механических потерь наблюдается при содержании добавок, не превышающем 1%. Обсужден механизм описанного явления.

Известно [1], что по изменению температурных зависимостей модуля потерь G'' , тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ и динамического модуля упругости G' можно определять температурные переходы и изучить релаксационные процессы в полимере. Они чувствительны к структурным неоднородностям и особенностям морфологии структурных образований в многофазных системах, каковыми являются частично кристаллические полимеры, полимерные смеси и наполненные композиции. Изменения показателей механических свойств могут быть достаточно точными количественными критериями для оценки того, что происходит с материалом при его деформировании [1, 2].

В небольшом количестве публикаций описаны результаты исследования влияния на динамические механические показатели температуры и частоты воздействия [3], ММ [4–6], степени кристалличности полимеров [7] и т. д. Все это хорошо изучено и для пластифицированного ПВХ [8–13]. Однако известно сравнительно мало данных о влиянии на динамические механические свойства небольших количеств низкомолекулярных и олигомерных добавок, используемых в качестве структурных регуляторов в непластифицированном ПВХ [13–18].

Цель настоящей работы — исследование влияния этих компонентов на показатели динамических механических свойств ПВХ, так как все больше расширяется применение ПВХ в изделиях конструкционного назначения.

Исследования проводили с суспензионным ПВХ с константой Фикинчера 68 (по болгарскому стандарту БДС 8804-71). Полимер выпускается химическим комбинатом им. К. Маркса (г. Девня). В качестве добавок использовали двухосновный стеарат свинца (производство «Greiz Döla», ГДР), глицеринмонорициновый («Luxigel G» производства «Henkel», ФРГ), стеариновую кислоту (по БДС 4523-61), ПЭ-воск (по стандарту ОН-025262-7-71, НРБ), комбинированную ПЭ-смазку (по ОН-1661138-78, НРБ).

Образцы получали из листового материала, вальцованного и прессованного при следующих условиях: температура вальцевания 165°; фракция 1,3; температура прессования 165–170°; время предпрессования 300 с; время прессования 120 с; давление 15 МПа.

Испытания осуществляли с помощью торсионного маятника со свободнозатухающими колебаниями при номинальной частоте 1 Гц [19]. Колебания фиксировались с помощью осциллографа. Скорость повышения температуры 0,5 град/мин.

Данные исследований показывают, что высота, ширина и положение по температурной шкале максимума модуля потерь G_{\max}'' (рис. 1) зависят от химической природы и количества добавки. Величина модуля потерь уменьшается с ростом концентрации с добавок в полимере до определенного, специфического для каждого из них предела. Так, для двухосновного стеарата свинца это 2–3 об. %, для стеариновой кислоты и комбиниро-

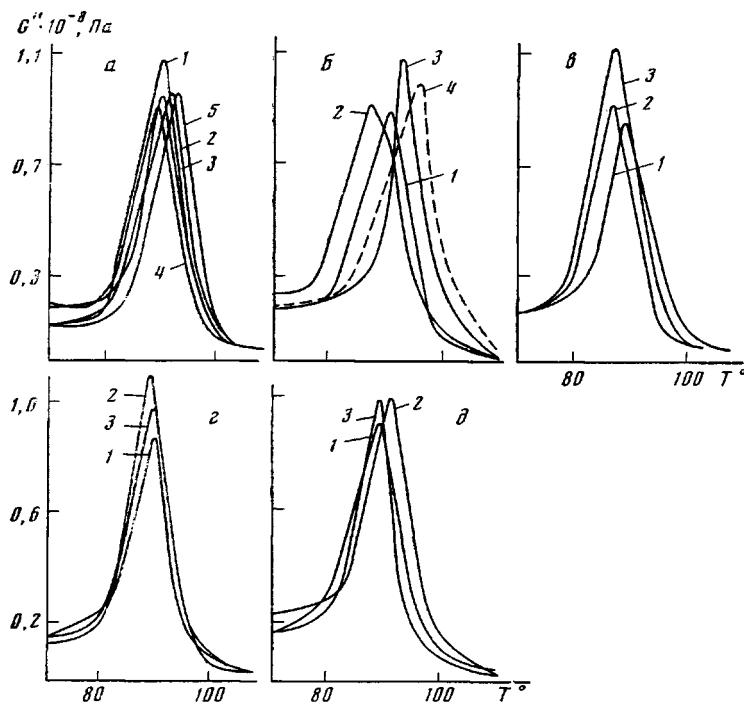


Рис. 1. Изменение модуля механических потерь в зависимости от температуры для ПВХ, содержащего двухосновный стеарат свинца (а), стеариновую кислоту (б), глицериномонорицинолеат (в), ПЭ-воск (г), комбинированную ПЭ-смазку (д). Здесь и на рис. 3 и 5 содержание добавки, об.%: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 3, 4 – 4, 5 – 5; б-д: 1 – 0,4; 2 – 0,8; 3 – 1,6; 4 – чистый ПВХ

ванной ПЭ-смазки 0,2 об.%, глицериномонорицинолеата и ПЭ-воска 0,4 об.% (рис. 2, а). При повышении этих концентраций величина G''_{\max} растет, сохраняет почти постоянное значение или уменьшается. Понижение интенсивности G''_{\max} лежит в интервале концентраций, в котором наблюдалось уменьшение температуры стеклования, определенной термо-механическим методом [20] для тех же ПВХ композиций. С этими результатами согласуются данные о понижении температуры максимума модуля потерь T_{\max} при низких концентрациях добавок. По этой температуре, как известно, определяется положение α -релаксационного перехода (рис. 2, б). Получаемые по температурной зависимости $\tan \delta$ (рис. 3) данные об изменении температуры максимумов $\tan \delta$, соответствующих α - и β -релаксационным переходам, T_{α} и T_{β} , приведены на рис. 4. Как видно, эти параметры уменьшаются более резко при малых концентрациях добавок (<1%), затем изменения незначительны. Исключение составляет двухосновный стеарат свинца (рис. 4, а, кривая 4). Обнаруженные концентрационные зависимости механических свойств дают основание считать, что добавки со стабилизирующим и смазывающим действием в отношении ПВХ распределяются в микрообъемах неупорядоченных областей в полимере и влияют на групповую и сегментальную подвижность проходных макропептидов. Так как концентрация добавок в микрообъемах выше средней, отнесенной ко всему объему полимера, небольшие их количества достаточны, чтобы вызвать значительные изменения макроскопических свойств. Сорбция добавок на поверхности надмолекулярных агрегатов облегчает их относительный сдвиг, что, однако, не влияет на изменение температур релаксационных переходов.

Анализ известных экспериментальных данных [20] показывает, что использование в качестве смазок добавок, разделяемых некоторыми авторами [2] на внешние и внутренние смазки, в действительности при их

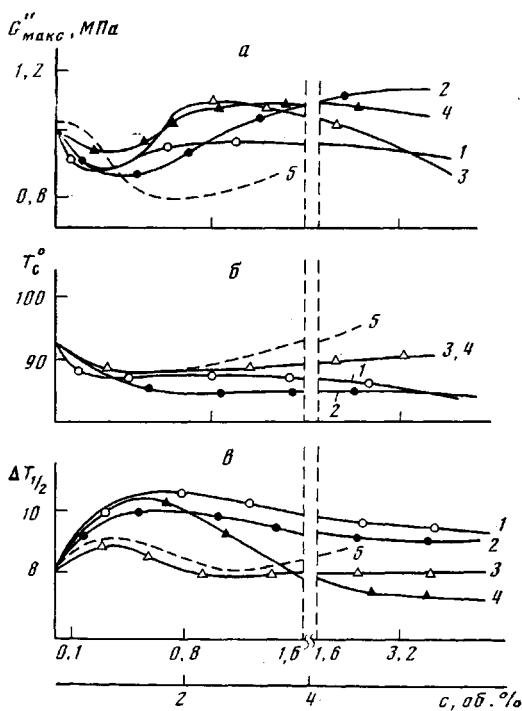


Рис. 2. Изменения модуля механических потерь G_{\max}^{\parallel} (а), температуры механического стеклования T_c (б), полуширины перехода $\Delta T_{1/2}$ (в) ПВХ в зависимости от содержания стеариновой кислоты (1), глицериномонорициноволеата (2), комбинированной ПЭ-смазки (3), ПЭ-воска (4), двухосновного стеарата свинца (5). Здесь и на рис. 4 нижняя шкала концентраций для стеариновой кислоты, верхняя — для остальных добавок.

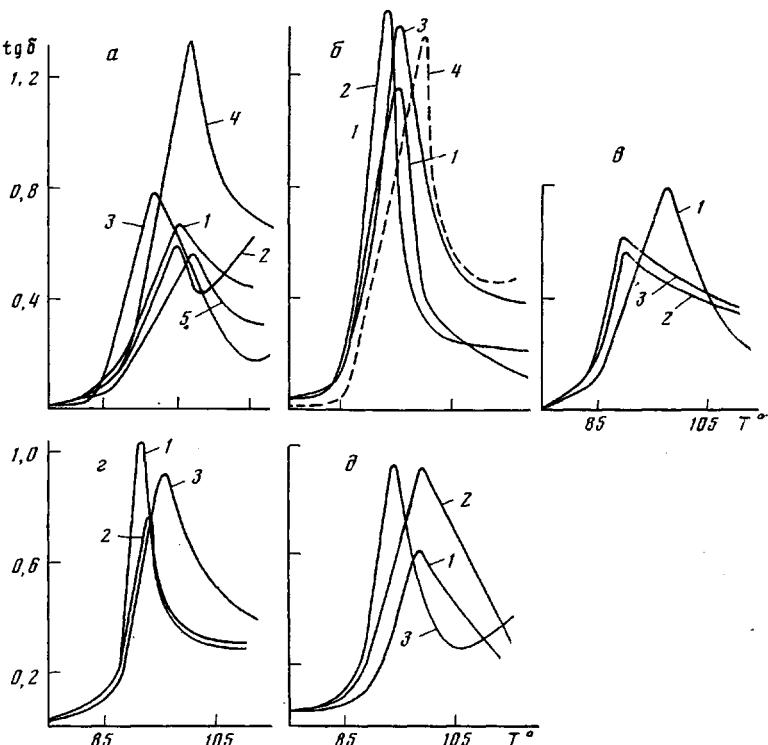


Рис. 3. Изменение $\operatorname{tg} \delta$ в зависимости от температуры для ПВХ, содержащего двухосновный стеарат свинца (а), стеариновую кислоту (б), глицериномонорициноволеат (в), ПЭ-воск (г), комбинированную ПЭ-смазку (д)

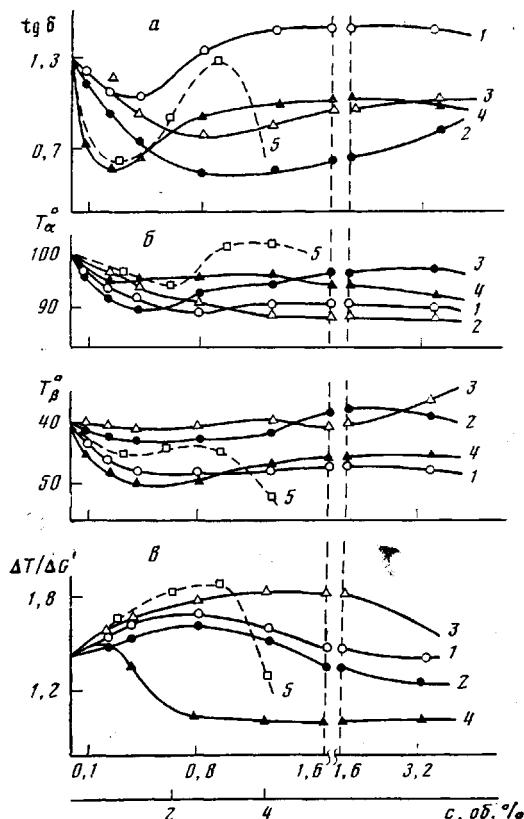


Рис. 4. Изменения $\text{tg } \delta$, температур α - и β -релаксационных переходов T_α , T_β и $\Delta T/\Delta G'$ (σ) ПВХ в зависимости от содержания стеариновой кислоты (1), глицеринмонорицинолеата (2), ПЭ-воска (3), комбинированной ПЭ-смазки (4) и двухосновного стеарата свинца (5)

введении в небольших концентрациях во всех случаях приводит к тому, что они распределяются на молекулярном уровне в неплотных межглобуллярных областях полимера, и при этом они оказывают внутреннее смязывающее действие. В больших концентрациях в зависимости от химической природы добавок, определяющей их совместимость с полимером, проявляется их специфическое действие — внутреннее или внешнее.

Эти результаты подтверждаются данными по изменению динамического модуля упругости G' (рис. 5). Они показывают, что в большинстве случаев под влиянием добавок при температурах до 80° G' превышает G' чистого ПВХ. Можно предположить, что одной из причин повышения G' является образование выпрямленных конформаций цепей в неупорядоченных областях под сольватирующим воздействием добавок. Вследствие образованных физических узлов в полимере плотность энергии когезии возрастает, и сопротивление материала механическому воздействию увеличивается.

Количественными критериями изменения структурной гетерогенности в полимере под влиянием небольших количеств добавок могут быть отношение температурного интервала перехода ΔT к изменению динамического модуля $\Delta G'$ или полуширина области перехода, $\Delta T_{\text{ш}}$, определяемая по максимуму G'' (рис. 2, 4, σ). Как видно, изменения этих параметров незначительны при малых концентрациях добавок, особенно более полярных (глицеринмонорицинолеата, стеариновой кислоты, двухосновного стеарата свинца и комбинированной ПЭ-смазки).

Полученные результаты показывают, что методом механической спектроскопии можно контролировать гомогенность полимерных систем при различном содержании добавок, оценивать взаимодействие между ними,

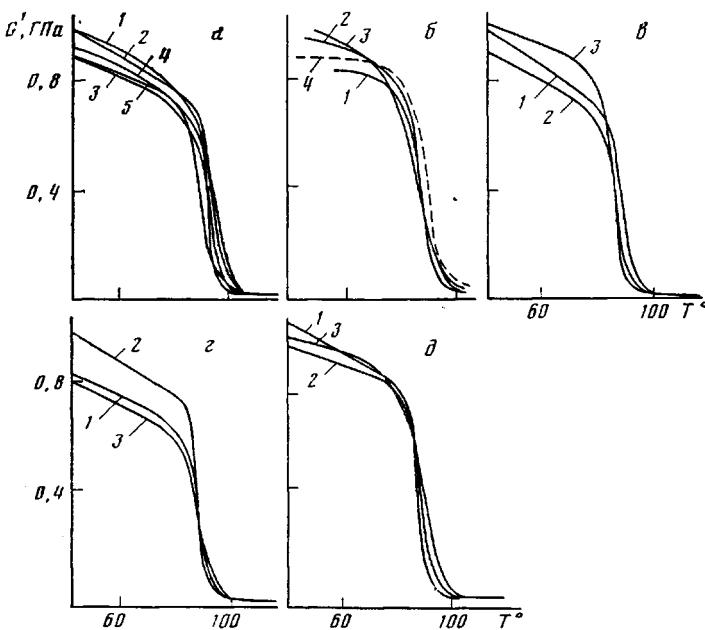


Рис. 5. Изменение динамического модуля упругости G' в зависимости от температуры для ПВХ, содержащего двухосновный стеарат свинца (а), стеариновую кислоту (б), глицериномоноглицинат (в), ПЭ-воск (г) и ПЭ-смазку (д)

определять физико-механические свойства полученного материала и т. д. Поскольку этот метод чувствителен к групповой и сегментальной подвижности, создается возможность оценивать изменения релаксационных процессов и перехода, по которым можно судить о механизме распределения добавок в полимере в широком температурном интервале. Вот почему полученные этим методом экспериментальные данные об изменении концентрационных и температурных зависимостей динамических механических характеристик ПВХ под влиянием различных по химической природе добавок, используемых в качестве смазок, являются убедительным подтверждением того, что эти добавки, независимо от своей химической природы, распределяются в полимере одним и тем же способом.

ЛИТЕРАТУРА

- Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций/Пер. с англ. Бабаевского П. Г. М.: Химия, 1978, с. 90.
- Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров/Пер. с англ. под ред. Малкина А. Я. М.: Химия, 1976, с. 162.
- Read B. E. In: Proc. 5th Internat. Congr. Rheology, Tokyo: Univ. Tokyo Press, 1970, v. 4, p. 65.
- Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров/Пер. с англ. под ред. Гуля В. Е. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 536.
- Cox W. P., Isaksen R. A., Merz E. H. J. Polymer Sci., 1960, v. 44, p. 149.
- Vin T. P., Zovell S. E., Ferry J. D. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 534.
- Nilsen Z. E. J. Appl. Polymer Sci., 1959, v. 2, p. 361.
- Nilsen Z. E., Bushdal R., Zeureault R. J. Appl. Phys., 1950, v. 21, p. 607.
- Wolf K. Kunststoffe, 1951. B. 41. S. 89.
- Janacek J. J. Polymer Sci. C, 1968, v. 23, p. 373.
- Morgan R. J., Nilsen Z. E. J. Polymer Sci. A, 1972, v. 2, № 10, p. 1575.
- Kolarik J., Janacek J. J. Polymer Sci. A, 1972, v. 2, № 4, p. 11.
- Adams G., Gibbs J. H. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 139.
- Зельберман Е. Н. Получение и свойства поливинилхлорида. М.: Химия, 1968.
- Хрулев М. В. Поливинилхлорид. М.: Химия, 1964.
- Штарман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1976.
- Липатов Ю. С. Физикохимия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977.
- Козлов П. В. ЖВХО им. Менделеева, 1968.
- Teters K., Brener H. Kolloid Z., 1961, v. 176, p. 110.

20. Ганчева Т. С., Маринова А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 4, с. 264.
21. Минскер К. С., Федосеева Т. Т. Деструкция и стабилизация ПВХ. М.: Химия, 1978.

ВМЭИ им. В. И. Ленина,
София, Болгария

Поступила в редакцию
26.III.1985

**DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF POLYVINYL CHLORIDE
CONTAINING THE STRUCTURE-REGULATING ADDITIVES**

Gancheva T., Marinova A., Mateev M.

S u m m a r y

The effect of small additives of some low-molecular compounds on mechanical properties of PVC is described. In some cases the main change of the modulus of elasticity and of mechanical loss is observed for content of additives not exceeding 1%. The mechanism of this phenomenon is discussed.