

УДК 541.64:532.73

© 1991 г. В. А. Берштейн, Л. М. Егорова, В. М. Егоров,
Н. Н. Песчанская, А. Б. Синани, П. Н. Якушев,
О. К. Барашков, Р. С. Барштейн

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ ПЛАСТИФИКАЦИИ В ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ СИСТЕМАХ С ОДНИМ И ДВУМЯ ПЛАСТИФИКАТОРАМИ

Исследованы переходы в различных пластифицированных ПВХ-системах. Показаны возможность прогнозирования пластификационных эффектов по молекулярным характеристикам ПВХ и пластификатора. Обнаружена неаддитивность действия пластификаторов при использовании их смесей. Обосновано положение о физическом пределе для температуры хрупкости в заданных условиях нагружения.

До последнего времени отсутствовало единое представление об эффективности пластификатора в зависимости от молекулярных характеристик полимера и пластификатора, т. е. не было обоснованного критерия для прогнозирования действия и выбора последнего [1–3]. Недавно была предложена модель пластификации [4, 5], исходящая из представления об общей природе и взаимосвязи α - и β -переходов в гибкоцепных полимерах [6, 7]; ее доказательства наиболее полно изложены в монографии [8].

Согласно этому представлению, акты β -перехода при $T_\beta < T_c$ и α -перехода (расстекловывания) при T_c отвечают поворотному движению в участках цепей, близких по величине к статистическому (куновскому) сегменту, кинетически независимому для β -релаксации и межмолекулярно кооперированному (~ 3 – 5 сегментов при низких частотах v) в акте α -релаксации. В этой связи предполагается, что роль пластификатора состоит прежде всего в частичном или полном нарушении межмакромолекулярных контактов соседних сегментов в полимере, приводящем к снижению или исчезновению эффекта кооперативности их движения. В предельном случае «разъединения» макромолекул пластификатором расстекловывание будет происходить по механизму β -перехода, хотя и с участием столь же большого числа сегментов, как в α -переходе. При недостатке или неоднородном распределении молекул пластификатора ожидается разное по величине снижение степени кооперативности движения сегментов и, как следствие, появление «промежуточных релаксаций» при температурах T_i ($T_\beta < T_i < T_c$).

Найденные простые соотношения между параметрами β - и α -переходов и молекулярными характеристиками полимеров — энергией когезии E_k , величиной куновского сегмента (s мономерных звеньев), барьером внутреннего вращения B и др. [7, 8] — позволили перейти к прогнозированию новой «температуры стеклования» полимера в присутствии пластификатора [4, 5].

Известно, что параметр растворимости полимера $\delta_1 = (E_k/V_m)^{1/2}$, где V_m — мольный объем. Если движение его сегмента происходит кинетически независимо, но в соседстве с молекулами пластификатора с параметром растворимости δ_2 , то в простейшем случае должны быть справедливы соотношения [5, 8]

$$Q^* \approx (0,3 \pm 0,05) \left(\frac{\delta_1^2 + \delta_2^2}{2} \right) V_m s + B \quad (1)$$

$$T^* \approx Q^*/(0,25 - 0,019 \lg v) \quad (2)$$

$$\frac{(0,25 - 0,019 \lg v) T^* - B}{(0,25 - 0,019 \lg v) T_\beta - B} = \frac{\delta_1^2 + \delta_2^2}{2\delta_1^2} \quad (3)$$

$$\Delta T_i / \Delta T (\%) \approx 60 \lg c, \quad (4)$$

где T^* и Q^* – температура и энергия активации нового основного перехода (стеклования); c – содержание пластификатора в смеси с полимером, вес.%; $\Delta T = T_c - T^*$ – снижение температуры стеклования при $c \approx 50\%$; ΔT_i – то же при разных значениях $c < 50\%$. Здесь Q^* и B выражены в кДж/моль, V_m – в $\text{см}^3/\text{моль}$, δ_1 и δ_2 – в $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$ и температура – в Кельвинах.

Следовательно, при сильной пластификации T_c полимера уменьшается до T^* , где $T^* \approx T_\beta$ при $\delta_1 \approx \delta_2$, $T^* < T_\beta$ при $\delta_2 < \delta_1$ и $T^* > T_\beta$ при $\delta_2 > \delta_1$. Заметим, что в последнем случае межмолекулярное взаимодействие сегментов с окружением не только не уменьшается, а даже возрастает (формула (1)).

Исследование методом ДСК ряда систем полимер – пластификатор [5] показало, что расхождение между прогнозируемыми (по уравнениям (1) – (4)) и наблюдаемыми температурами основного релаксационного перехода не превышает 5–10%.

Цель данной работы – проверка на примере большой группы пластифицированных ПВХ-систем изложенного подхода к прогнозированию и соотношения между температурами основного перехода («температуры стеклования») и хрупкости T_{xp} в заданных условиях испытаний.

Исследовали ~70 ПВХ-систем, различающихся видом и концентрацией (от 20 до 100% от массы ПВХ) пластификатора; 20 из числа исследованных систем содержали по два пластификатора. Использовали 28 серийных и опытных пластификаторов, включая различные фталаты, фосфаты, алифатические диэфиры, олигоэфиры, хлорпарафин. Образцы изготавливали в виде пластинок толщиной 1 мм путем вальцевания.

В исследовании применялись методы ДСК, внутреннего трения, растяжения с постоянной скоростью при различных температурах и определения температурных зависимостей скоростей ползучести при $\dot{\epsilon} = \text{const}$.

Температурные зависимости теплоемкости $\Delta C_p(T)$ получали на калориметре DSC-2 «Perkin – Elmer», в интервале температур 150–400 К, при скорости нагревания 20 К/мин, по методике работ [5, 7]. Определяли температуры переходов T_n на высоте ступенек ΔC_p , величины последних, ширину интервалов переходов ΔT_n . Погрешности оценки T_n и ΔT_n составляли 1–2°, а ΔC_p – 5–7%.

Механические динамические характеристики, в частности температурные зависимости модуля потерь $G''(T)$, измеряли на автоматизированной установке – обращенном крутильном маятнике с упругим торсионом при частоте 1 Гц в диапазоне 90–293 К и скорости нагревания 1 К/мин. Кривые $\sigma(\epsilon)$ записывали при 170–320 К и скорости растяжения $\dot{\epsilon} \approx 0,1 \text{ с}^{-1}$.

Прецизионную оценку температурных зависимостей скоростей ползучести $\dot{\epsilon}(T)$ производили при $\sigma \approx 5 \text{ МПа}$ и температурах 140–250 К с помощью лазерного интерферометра по методике работ [9, 10], использованной ранее для получения зависимостей $\dot{\epsilon}(T)$ на других полимерах и материалах с целью оценки температур хрупкости [11–13]. Кроме того, для всех исследованных ПВХ-систем определяли T_{xp} стандартным методом (ГОСТ 5960-78).

На рис. 1 показано несколько характерных кривых ДСК. У исходного ПВХ наблюдается крутая ступенька $\Delta C_p \approx 0,3 \text{ Дж}/\text{г}\cdot\text{град}$ при T_c (в α -переходе) и небольшой эндотермический пик в β -переходе¹. На термограммах пластифицированного ПВХ переходы при T_c чистого ПВХ и чистого пластификатора отсутствуют, т. е. пары полимер – пластификатор совместимы (микрофазовое разделение отсутствует). Однако с введением пластификатора не только снижается температура основного перехода и исчезает высокий эндотермический пик у ступеньки ΔC_p , но и появляются множественные скачки ΔC_p ; последнее указывает на неоднородность распределения молекул пластификатора и, как следствие, на разную степень кооперативности сегментального движения. Кроме того, в ~2 раза уширяются интервалы переходов. Эти эффекты, как и 3–4-

¹ Интенсивность β -релаксации обычно на порядок ниже, и для ее идентификации в ДСК используют специальный методический прием [7].

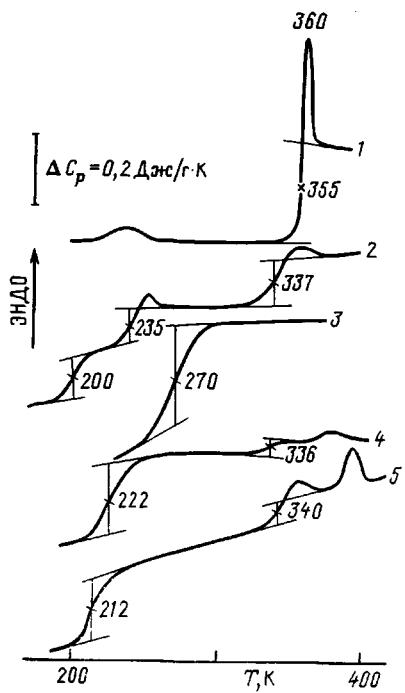


Рис. 1

Рис. 1. Кривые ДСК чистого (1) и пластифицированного ПВХ (2–5), содержащего ди-2-этилгексиловый эфир 1,10-декандикарбоновой кислоты (ДОК-1,10) (2); дибутиловый эфир полизиленпропиленгликольадипината (ППА-4) (3); ДОК-1,10+ППА-4, 35%+35% (4) и те же пластификаторы в соотношении 40%+20% (5). Содержание пластификатора (от веса ПВХ), %: 70 (2, 4); 60 (3, 5). Скорость нагревания 20 К/мин

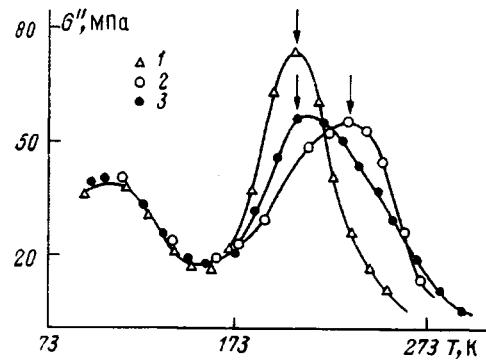


Рис. 2

Рис. 2. Температурные зависимости модуля потерь для образцов, содержащих 70% ДОК-1,10 (1), 35% ДОК-1,10+35% ППА-4 (2) и 40% ДОК-1,10+20% ППА-4 от веса ПВХ (3)

кратное снижение энергии активации для наиболее низкотемпературного перехода [5], согласуются с исходной моделью уменьшения и полной утраты кооперативного характера движения соседних сегментов в результате пластификации.

Небольшой эндотермический пик при ~ 400 К, отмечавшийся также ранее для ПВХ [14], относится к изменениям в конформационно-упорядоченных участках цепей.

Анализ всех полученных кривых ДСК показал, что эффективность пластификаторов, если оценивать ее по температурному положению самой низкотемпературной ступеньки ΔC_p , увеличивается в ряду: олигоэфиры и хлорпарафин \rightarrow фталаты и фосфаты \rightarrow алифатические диэфиры. Так, для образцов, содержащих алифатические диэфиры марок ДОК-1,10, ДОС и др., этот переход снижается до $\sim 200 \pm 10$ К, т. е. ниже $T_g^{\text{ПВХ}} \approx 240$ К. Такой ряд качественно согласуется с величинами параметра растворимости пластификаторов δ_2 , равного ~ 17 , 18–19 и 20–21 ($\text{Дж}/\text{см}^3$) $^{1/2}$ для алифатических диэфиров, фталатов и фосфатов, олигоэфиров соответственно.

Показано, что сумма скачков теплоемкости в переходах $\Delta C_p^* = \Delta C_p^I + \Delta C_p^{II} + \dots$, пересчитанных на ПВХ-компоненту, у пластифицированных образцов выше ($\Delta C_p^* \approx 0,35$ – $0,6$ $\text{Дж}/\text{г}\cdot\text{К}$), чем скачок у чистого ПВХ ($\Delta C_p \approx 0,3$ $\text{Дж}/\text{г}\cdot\text{К}$); при этом с повышением концентрации пластификатора эффект возрастает. По-видимому, он обусловлен большими изменениями свободного объема и конформации цепей в основном переходе у пластифицированных образцов.

Уже в данных ДСК проявился эффект неаддитивности действия смеси пластификаторов. Например, при использовании 60–70% эффектив-

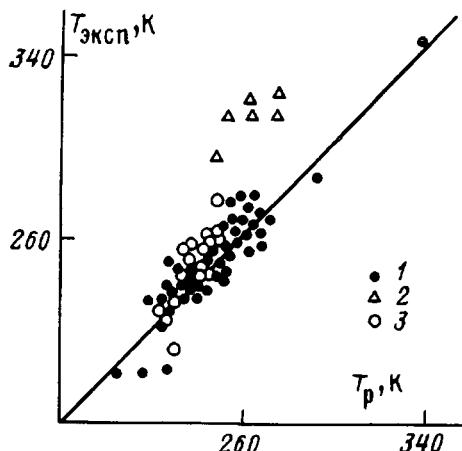


Рис. 3. Связь между расчетной температурой основного релаксационного перехода и экспериментальной температурой наиболее низкотемпературного скачка ΔC_p для всех исследованных пластифицированных образцов, содержащих один пластификатор (1, 2) в количестве 30–100% (1) или 20% от веса ПВХ (2), два пластификатора в количестве 30–100% (3)

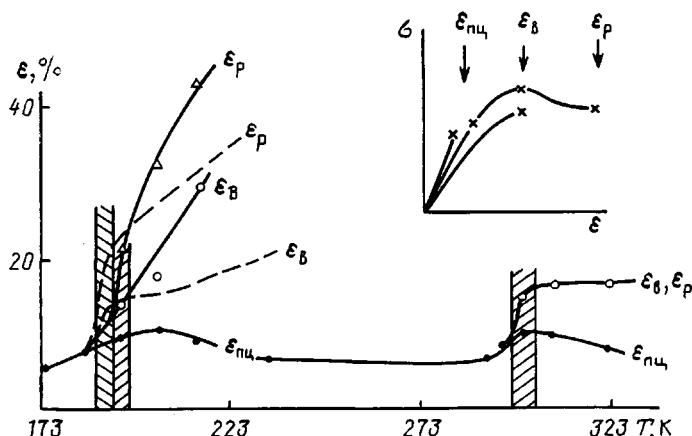


Рис. 4. Температурные зависимости указанных деформационных характеристик для чистого (справа) и пластифицированного ПВХ (слева) – с 70% ДОК-1,10 (сплошные линии) и с 40% ДОК-1,10+20% ППА-4 от веса ПВХ (штриховые линии). В правом верхнем углу – схемы диаграмм деформирования. Заштрихованные полосы отвечают T_{xp}

ного пластификатора ДОК-1,10 (от веса ПВХ) $T_n \approx 200$ К, при 60% малоэффективного пластификатора ППА-4 $T_n = 270$ К, а при использовании смеси ДОК-1,10+ППА-4 (40%+20%) $T_n = 212$ К (рис. 1).

Аналогичный эффект неаддитивности прослеживается и по спектрам механических потерь: для того же образца на смеси пластификаторов максимум потерь столь же низок по температуре, что и у образца, содержащего только ДОК-1,10 (рис. 2).

Для всех 70 исследованных систем ПВХ – пластификатор фиксируемые методом ДСК температуры наиболее низкотемпературного перехода были сопоставлены с результатами прогноза – расчета по формулам (1)–(4). Учитывали, что для ПВХ $\delta_i = 19,4$ ($\text{Дж}/\text{см}^3$)^{1/2}, $T_b = 240 \pm 10$ К (при $\nu \approx 10^{-1}$ –1 Гц), $s = 12$ звеньев, $V_m = 45 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $B = 15 \text{ кДж}/\text{моль}$.

На рис. 3 сопоставлены значения температур перехода экспериментальные $T_{\text{эксп}}$ и расчетные T_p для всех систем. Несмотря на существенный разброс точек, в 90% случаев наблюдается удовлетворительное соответствие опыта прогнозу; отклонения имеют место лишь для 6 образцов с низкой (~20%) концентрацией пластификатора. Этот результат наряду с данными работы [5] убедительно подтверждает правильность исход-

ной модели пластификации и достаточную надежность формул (1)–(4) при ориентировочном прогнозировании пластификационных эффектов. Из соотношений (1)–(3) следует, что для ПВХ

$$T^*(K) \approx 148 + 0,24\delta_2^2, \quad (5)$$

т. е. физический предел для температуры стеклования ПВХ с пластификатором – это $T^* \approx 150$ К, а реально возможный, например, при $\delta_2 \approx 12 - 14$ (кДж/см³)^{1/2} – $T^* \approx 180 - 190$ К.

Важнейшей для практического использования характеристикой ПВХ-пластикатов является величина температуры хрупкости T_{xp} . Интересно оценить ее соотношение с температурой наиболее низкотемпературного перехода на кривой ДСК в целях прогнозирования T_{xp} .

Известно, что T_{xp} не является константой материала, а зависит от условий испытаний – скорости и вида нагружения. Ранее T_{xp} связывали с температурой T_b полимеров, что иногда оправдывалось в условиях растяжения [15]. В работах [11–13] также показана связь T_{xp} с релаксационными переходами: вязкохрупкий переход отвечает достижению определенной деформации при разрушении и по температуре «тяготеет» к близкорасположенному переходу. Эти температурные области можно прогнозировать по спектру скоростей деформаций [10–13].

В данной работе, помимо оценок стандартным способом (ГОСТ 5960-78), «работающим» лишь при $T_{xp} \geq 213$ К, для части материалов был использован также классический метод ее определения – по диаграммам растяжения $\sigma(\varepsilon)$, полученным при различных температурах. Определяли деформации, отвечающие пределу пропорциональности ε_{ppc} , пределу вынужденной эластичности ε_b , и разрывную деформацию ε_p . За T_{xp} принимали наименьшую температуру, при которой уже заметна вынужденная эластичность и фиксируется ε_b (рис. 4).

Найдено, что при скорости деформирования $\dot{\varepsilon} \approx 0,1$ с⁻¹ результаты определения T_{xp} этим и стандартным методами совпадают. Наиболее низкие $T_{xp} \approx 190 - 200$ К достигались при пластификации алифатическими диэфирами (ДОК-1,10, ДОС и т. п.).

Эффект неаддитивности действия пластификаторов в смеси наглядно проявляется и в T_{xp} . Как видно из рис. 4, замена части эффективного пластификатора ДОК-1,10 на малоэффективный ППА-4 по меньшей мере не снижает пластифицирующий эффект. То же следует из полученных температурных зависимостей скоростей ползучести $\dot{\varepsilon}$ (рис. 5), где температура T_{xp} соответствует области более резкого возрастания $\dot{\varepsilon}$ – до $\sim 10^{-5}$ с⁻¹.

Видимо, эффект неаддитивности обусловлен тем, что неупругая деформация протекает неоднородно, прежде всего в местах с пониженным сопротивлением межмолекулярному сдвигу, содержащих эффективный пластификатор.

На рис. 6 сопоставлены значения T_{xp} и температуры T_n наиболее низкотемпературного (на кривых ДСК) релаксационного перехода для всех исследованных в работе ПВХ-систем. При существенном разбросе точек прослеживается следующая тенденция: если $T_n \leq T_b^{PBX}$, то расхождение между T_{xp} и T_n не превышает 10–20°, т. е. T_{xp} можно приближенно прогнозировать исходя из соотношений (1)–(4). В случае же малоэффективных пластификаторов с ростом T_n разность $T_n - T_{xp}$ увеличивается, достигая для чистого ПВХ ($T_n = T_c^{PBX}$) 40–50°.

Такое соотношение можно объяснить на основе представления о механической активации релаксационных процессов: переход в нехрупкое состояние при T_{xp} обусловлен тогда размораживанием сегментальной подвижности не при T_n , а при температуре этого перехода T_i , смещенной под действием силового поля. Анализ и оценка таких смещений сделана в работах по спектрам механических потерь в статически нагруженных образцах [16–18]. Из анализа [17], в частности, следует, что

$$T_i = T_n \left(1 - \frac{t_m V}{2H_0} \right), \quad (6)$$

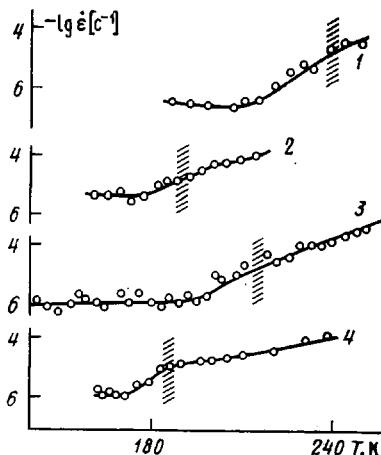


Рис. 5

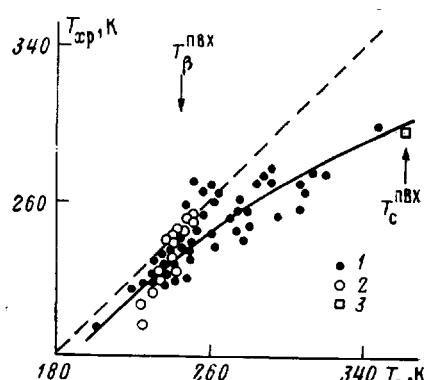


Рис. 6

Рис. 5. Температурные зависимости скорости ползучести пластифицированного ПВХ при $\sigma=5$ МПа. Заштрихованные полосы отвечают T_{xp} . Системы содержат: 43% диоктилфталата (1); 70% ДОК-1,10 (2), 35% ДОК-1,10+35% ППА-4 (3), 40% ДОК-1,10+20% ППА-4 от веса ПВХ (4)

Рис. 6. Связь между температурой наиболее низкотемпературного (по данным ДСК) перехода и температурой хрупкости для ПВХ-систем, содержащих один пластификатор (1) и смесь пластификаторов (2), а также для чистого ПВХ (3)

где T_n — температура перехода в отсутствие силового поля; T_1 — то же при положении касательного напряжения $t_m=\sigma/2$; H_0 и V — энергия активации и активационный объем перехода.

Воспользуемся для оценок значениями активационных характеристик переходов в ПВХ [7, 18]: 1) $T_n=T_c^{PVB}=355$ К, $H_0 \approx 300$ кДж/моль, $V \approx 3,5$ нм³ $\approx 2,1$ кДж/моль·МПа; 2) $T_n \approx 200$ К, $H_0 \approx 50$ кДж/моль, $V \approx 0,9$ нм³ $\approx 0,54$ кДж/моль·МПа. Наибольшие касательные напряжения вблизи T_{xp} в обоих случаях близки к $t_m \approx 25$ МПа.

Расчет по формуле (6) показывает, что ожидаемое расхождение между T_n и T_1 $\sim 10\%$. Это приблизительно соответствует наблюдаемым соотношениям между T_{xp} и T_n (рис. 6). Данные рис. 4–6 не противоречат также подходу, разработанному в работах [11–13], к прогнозированию вязкохрупкого перехода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов П. В., Папков С. В. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. 222 с.
2. Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров. М., 1982. 197 с.
3. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М., 1975. 248 с.
4. Берштейн В. А., Егорова Л. М., Егоров В. М., Рыжов В. А. // Тез. III Всесоюз. конф. по пластификации полимеров. Ч. 1. Сузdal', 1988. С. 23.
5. Берштейн В. А., Егорова Л. М., Егоров В. М., Синани А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2482.
6. Берштейн В. А., Егоров В. М., Степанов В. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 627.
7. Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянов Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
8. Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. Л., 1990. 255 с.
9. Песчанская Н. Н., Пугачев Г. С., Якушев П. Н. // Механика полимеров. 1977. № 2. С. 357.
10. Песчанская Н. Н., Якушев П. Н., Степанов В. А. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 4. С. 1202.
11. Шлейзман В. В., Песчанская Н. Н. // Физические аспекты прогнозирования разрушения и деформирования гетерогенных материалов. Л., 1987. С. 166.
12. Песчанская Н. Н., Зеленев Ю. В., Шлейзман В. В. // Пласт. массы. 1987. № 5. С. 27.
13. Песчанская Н. Н. // Пласт. массы. 1986. № 11. С. 4.
14. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Бессонова Н. П., Булгакова Р. А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 6. С. 1429.

15. Boyer R. // Polymer Engng and Sci. 1968. V. 8. № 3. P. 161.
16. Берштейн В. А., Емельянов Ю. А., Степанов А. А. // Физика твердого тела. 1980. Т. 22. С. 399.
17. Берштейн В. А., Емельянов Ю. А., Степанов В. А. // Механика композит. материалов. 1984. № 1. С. 9.
18. Берштейн В. А., Емельянов Ю. А., Степанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2272.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
25.07.90

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

V. A. Bershtein, L. M. Yegorova, V. M. Yegorov,
N. N. Peschanskaya, A. B. Sinani, P. N. Yakushev,
O. K. Barashkov, R. S. Barshtein

PREDICTION OF PLASTICIZATION EFFECTS
IN POLIVINYL CHLORIDE SYSTEMS WITH ONE
AND TWO PLASTICIZERS

S u m m a r y

Transitions in various plasticized PVC systems have been studied. The possibility to predict the plasticization effects from molecular characteristics of PVC and a plasticizer is shown. Nonadditivity of the plasticizers action when using their blends is observed. The statement about the physical limit for brittle temperature in definite conditions of loading is grounded.