ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2000, том 42, № 5, с. 872–874

УДК 541.64.539.2

О ВЗАИМОСВЯЗИ ПРЕДЫСТОРИИ ФОРМИРОВАНИЯ И ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИМЕРНОЙ СМЕСИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД–НИТРИЛЬНЫЙ КАУЧУК

© 2000 г. Е. И. Кулиш, С. В. Колесов, К. С. Минскер

Башкирский государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

Поступила в редакцию 12.07.99 г.
Принята в печать 14.09.99 г.

На примере смесей ПВХ–СКН, сформированных из растворов различной исходной концентрации, рассмотрено влияние условий получения образцов на термораспад ПВХ. Показано, что разные способы смешения полимеров приводят к различным кинетическим условиям формирования фазовой структуры смеси и вследствие этого – к изменению скорости деструкции ПВХ. Предполагается, что неравновесное состояние полимерных цепей при формировании пленок из смесей полимеров может являться причиной ускорения процессов термодеструкции компонентов.

Формирование фазовой структуры смеси полимеров зависит от способов смешения компонентов. При этом могут изменяться способность полимеров к взаимной растворимости, конформационная структура макромолекул, релаксационные свойства смеси и т.п. [1, 2]. Предыстория формирования полимерной композиции сказывается и на кинетике химических превращений полимеров.

В настоящей работе на примере смесей ПВХ с нитрильным каучуком СКН-18 обнаружен эффект влияния условий формирования композиции на одну из его основных характеристик, определяющую срок службы материалов и изделий, – скорость термического дегидрохлорирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали смеси ПВХ с нитрильным каучуком СКН-18 – статистическим сополимером бутадиена с акрилонитрилом (содержание акрилонитрильных звеньев 15–20 мол. %). Пленки толщиной 0.3×10^{-5} м получали из совместного раствора в ДХ отливкой на целлофановую подложку с последующим удалением растворителя. Растворение полимеров осуществляли при нагревании до 343 К, испарение растворителя – при комнатной температуре. Исходную концентрацию полимерной смеси варьировали от 1 до 6 г/дл, соотношение полимеров в смеси – от 10 до 80 мас. % каучука. Изотермический отжиг пленок производили при 363–373 К в течение 5 ч. Деструкцию ПВХ проводили в токе азота, согласно работе [3]. Застудневание растворов полимеров и их смесей определяли по моменту потери текучести в процессе испарения растворителя при комнатной температуре. Соответствующую концентрацию раствора определяли весовым методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние нитрильного каучука на распад ПВХ хорошо известно и определяется содержанием в составе макромолекул акрилонитрильных групп и доступностью этих групп для взаимодействия с винилхлоридными звеньями [4]. Однако проведенные исследования позволяют заключить, что описать особенности распада ПВХ в смеси с СКН-18 только с точки зрения влияния каучука как химического агента не удается.

Относительное увеличение скорости деструкции ПВХ v/v_0 (v – скорость распада ПВХ в присутствии нитрильного каучука, а v_0 – скорость дегидрохлорирования индивидуального ПВХ), вызванное добавлением второго полимера, может быть различным в зависимости от исходной концентрация раствора смеси полимеров. Слабее всего эффект увеличения скорости дегидрохло-

рирования ПВХ выражен для пленок, полученных из 1%-ного раствора (рис. 1). С ростом концентрации исходного раствора смеси полимеров наблюдается и закономерное увеличение скорости деструкции ПВХ. Следует отметить, что при одном и том же содержании нитрильного каучука в смеси скорость дегидрохлорирования ПВХ из 1% и 6%-ного растворов отличается в 2 раза. Изотермический отжиг смесей полимеров при температуре, превышающей T_c ПВХ, приводит к значительному уменьшению значений скоростей дегидрохлорирования ПВХ в смеси. Однако даже после длительного отжига сохраняется различие в значениях скоростей распада ПВХ, полученных из относительно разбавленных и концентрированных растворов (рис. 1).

Поскольку при приготовлении пленок смесей полимеров из общего раствора в силу быстро возрастающей вязкости при удалении растворителя и низкой трансляционной подвижности макромолекул не происходит полного фазового разделения в соответствии с фазовой диаграммой, объемная доля полимера, находящегося в переходном "межфазном" слое, может быть достаточно велика даже в случае термодинамически мало совместимых полимеров, какими и являются ПВХ и СКН-18 [5]. Более того, значительная полярность ПВХ и СКН-18 приводит к склонности растворов указанных полимеров к застудневанию [6]. Это является дополнительным фактором для того, чтобы система, представляющая собой совместный раствор двух ограниченно совместимых полимеров, не достигла равновесного разделения фаз при удалении растворителя.

Из таблицы видно, что для индивидуальных полимеров, начиная с концентрации исходного раствора 3 г/дл, имеет место потеря текучести. Добавление к поливинилхлориду СКН-18 приводит к смещению концентрации, при которой наблюдается образование студня, в сторону меньших значений.

Если учесть, что при приготовлении полимерной смеси полного фазового разделения не происходит, нельзя объяснить эффект различия в значениях скоростей деструкции ПВХ в смеси с СКН-18, только тем, что из концентрированных растворов получаются смеси с более высокой степенью совместимости, а, следовательно, и с большей доступностью звеньев ПВХ для взаимодействия с нитрильными группами каучука. На основании кинетических данных [4] в гипотетическом случае образования полностью совместимой системы возможен прирост скорости элиминирования HCl из ПВХ в присутствии СКН-18 в

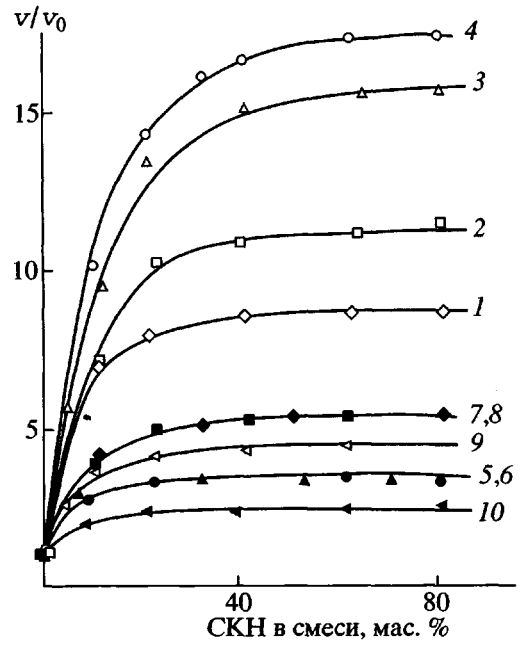

Рис. 1. Зависимость относительного изменения скорости деструкции ПВХ при 423 К в смесях с СКН-18, полученных в виде пленок, отлитых из совместного раствора исходной концентрации 1 (*1*, *5*), 2 (*2*, *6*), 3 (*3*, *7*) и 5 г/дл (*4*, *8*, *9*, *10*) в ДХ (*1–8*) и в МЭК (*9*, *10*), до (*1–4*, *9*) и после отжига (*5–8*, *10*).

3–4 раза, обусловленный чисто химическим влиянием второго полимера, что меньше наблюдаемых в эксперименте значений скорости распада ПВХ.

Очевидно, равновесное состояние полимерных цепей в растворе отличается от их состояния

Условия застудневания системы ПВХ–СКН-18–растворитель в зависимости от исходной концентрации полимерного раствора

Исходная концентрация полимерного раствора, г/дл	Концентрация потери текучести (г/дл) для растворов			
	ПВХ	СКН	90% ПВХ–10% СКН	50% ПВХ–50% СКН
1	–/–	–/–	–/–	–/–
2	–/–	–/–	7.5/–	7.5/–
3	9.0/12.0	14.0/–	5.5/22.0	5.5/20.0
5	7.0/10.0	9.5/–	5.5/17.0	5.5/15.0

Примечание. В числителе – в ДХ, в знаменателе – в МЭК.

в массе. Переход в конденсированное состояние в процессе пленкообразования при комнатной температуре осуществляется достаточно быстро. Это приводит к неравновесному состоянию полимерных молекул в системе, а поскольку релаксационные процессы замедленны, макромолекулы не успевают принимать равновесное состояние не только за время испарения растворителя, но и при последующем образовании пленочных образцов при комнатной температуре. Более того, в случае использования растворов полимеров, которые при концентрировании приобретают свойства упругого студня, удаление растворителя при сушке пленок также способствует возникновению в образцах остаточных неотрелаксированных внутренних напряжений [7]. Вероятно, общее неравновесное состояние полимерных цепей и возникновение внутренних напряжений в макромолекулах ПВХ при формировании пленок из смесей полимеров является общей причиной ускорения процессов термодеструкции ПВХ.

Изотермический отжиг смесевых образцов в течение длительного времени при температурах, превышающих температуру релаксационных переходов полимеров, приводит к стимулированию процессов фазового разделения и релаксации внутренних напряжений. Следствием этого является существенное изменение кинетики деструкции ПВХ в смеси, которое проявляется в значительном уменьшении скорости термического дегидрохлорирования ПВХ. Замена растворителя в этом случае может сильно сказаться на значениях скорости дегидрохлорировании ПВХ в смесевых образцах. Например, при использовании МЭК в качестве растворителя, в котором стадию студнеобразования проходит только ПВХ, а не оба полимера, как это имеет место в ДХ, студнеобразование и потеря текучести полимерной смеси происходит в значительно меньшей степени (таблица). Как следствие, наблюдаются заметно меньшие значения скорости дегидрохлорирования ПВХ в пленочных образцах ПВХ–СКН-18 (рис. 1, кривые *7*, *8*).

Таким образом, на примере пленочных образцов смесей ПВХ с нитрильным каучуком СКН-18, полученных из совместного раствора, обнаружен эффект влияния предыстории формирования полимерной смеси на скорость деструкции ПВХ. Показано, что даже после полного удаления растворителя системы на основе двух ограниченно совместимых полимеров помнят о своем происхождении, что проявляется в существенном различии в значениях скоростей дегидрохлорирования ПВХ, полученных из относительно разбавленных и концентрированных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чалых А.Е., Сапожникова И.Н., Медведева Л.И., Герасимов В.К.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1895.
2. *Матевосян М.С., Аскадский А.А., Слонимский Г.Л., Генин Я.В.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1925.
3. *Небойкова И.В., Владычина С.В., Ахметханов Р.М., Колесов С.В., Минскер К.С.* // Пласт. массы. 1987. № 1. С. 49.
4. *Кулиш Е.И., Колесов С.В., Минскер К.С.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 635.
5. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М.* Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998 . С. 199.
6. *Липатов Ю.С.* Коллоидная химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. С. 284.
7. *Папков С.П.* Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.

Relationship of the Processing Prehistory and Thermal Stability of a Poly(vinyl chloride)–Nitrile Rubber Blend

E. I. Kulish, S. V. Kolesov, and K. S. Minsker

Bashkir State University,
ul. Frunze 32, Ufa, Bashkortostan, 450074 Russia

Abstract—Influence of the sample preparation conditions on the thermal degradation of PVC was studied using PVC–nitrile rubber blends formed from initial solutions of various concentrations. It was found that various methods of the component blending lead to different kinetic conditions influencing the phase structure of a final blend and, hence, the rate of PVC degradation. It is suggested that a nonequilibrium state of the macromolecular chains in films formed from a polymer blend may lead to accelerated thermal degradation of the blend components.