

МИНИСТЕРСТВО МЕЛИОРАЦИИ И ВОДНОГО ХОЗЯЙСТВА СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ПО ПРИМЕНЕНИЮ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
В МЕЛИОРАЦИИ И ВОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ
(ВНИИводполимер)

ПОЛИМЕРЫ В МЕЛИОРАЦИИ И ВОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

ВЫПУСК 5
СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

ВНИИводполимер
ЕЛГАВА 1978

А. Э. Крейтус, Р. Ф. Сафронова, А. Ю. Варкалис

ВЛИЯНИЕ АЗОТОСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИЭФИРНОГО ПЛАСТИФИКАТОРА НА ДИФфуЗИОННЫЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Известно, что многие полимеры, в особенности поливинилхлорид (ПВХ), применяются главным образом в пластифицированном виде [1—2]. Введение в полимеры модифицирующих высоко- или низкомолекулярных добавок позволяет в большинстве случаев улучшить их перерабатываемость, что приводит к существенному изменению некоторых свойств материала. Экстремальное изменение диэлектрических, механических и реологических характеристик суспензионного ПВХ в присутствии малых доз пластификаторов отмечалось в работах [3—5]. Однако необходимо отметить, что влияние олигомерных добавок на свойства полимеров изучено недостаточно полно.

С другой стороны, несмотря на значительное число работ, посвященных исследованию переноса низкомолекулярных веществ в полимерах [6—10], большинство из них выполнено на модельных системах, тогда как поведение многих практически важных полимерных композиций как диффузионных сред не исследовано.

В связи с этим представляло интерес изучить влияние полиэфирного пластификатора на диффузионные и другие свойства поливинилхлоридной композиции [11], нашедшей широкое применение в мелиорации и водном хозяйстве.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали суспензионный поливинилхлорид марки С-70 со средневязкостной молекулярной массой $M=142000$ и плотностью $1,40 \text{ г/см}^3$. Основным пластификатором служил диоктилфталат (60—70 вес. ч. на 100 вес. ч. ПВХ). В качестве модифицирующей пластифицирующей добавки был взят азотосодержащий полиэфирный олигомер ВПН-1 ($M=1400$).

Стабилизирующими добавками служили СКСК-13, форстаб К-201 и ЭД-6 (3,0; 0,5; 3,0 вес. ч. на 100 вес. ч. ПВХ соответственно).

Совмещали компоненты после механического перемешивания на лабораторных фрикционных микровальцах при 160—165°C в течение 15 минут. Пленки толщиной 100—200 мкм получали пресованием под давлением 50 кгс/см² и температуре 160°C.

Процесс стеклования изучался с помощью линейного индикаторного дилатометра в интервале температур от -196 до +90°C. Плотность композиции определяли методом взвешивания в термостатируемой градиентной колонке при 20°C [12].

Характеристики исследованных полимеров представлены в табл. 1.

Физико-механические исследования проведены при комнатной температуре на разрывной машине ЗТ-20 со скоростью растяжения 100 мм/мин.

Диффузию и сорбцию растворителей исследовали интервальным сорбционно-десорбционным методом на весах Мак-Бена с кварцевыми спиралями чувствительности 0,4—0,5 мг/мм. Для всех исследованных систем процесс сорбции описывается законом Фика [6, 7], поэтому коэффициенты взаимодиффузии D_v растворителей рассчитывали по начальным D_n и конечным D_k участкам кривых сорбции по уравнениям:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left(\frac{D_n \cdot t}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad (1)$$

$$\ln \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right) = \ln \left(\frac{8}{\pi^2} \right) - \frac{D_k \pi^2}{l^2} t, \quad (2)$$

где M_t и M_∞ — количество растворителя, сорбированного пленкой полимера толщиной l к моменту времени t и в состоянии сорбционного равновесия соответственно.

Таблица 1

Характеристики полимерных композиций

Полимер	Содержание ВПН-1		Содержание ДОФ		Плотность d , г/см ³	T _с °C	
	вес. ч.	% об.	вес. ч.	% об.		по лит. [2]	в эксперименте с ВПН-1
ПВХ	—	—	—	—	1,400	+80	—
ПВХ-0	0	0	70	50	1,190	-16	-18
ПВХ-2	2	1,3	60	45,5	1,205	-7	-27
ПВХ-6	6	3,8	60	44,4	1,203	-13	-33
ПВХ-10	10	6,1	60	43,2	1,201	-16	-36

В качестве низкомолекулярных веществ были использованы ацетон (АЦ) и метилэтилкетон (МЭК) марки ХЧ, очищенные по методикам, описанным в работе [13].

Измерения выполняли в интервале температур 20—50°C и в области концентраций 0,01—0,20 φ_1 .

Погрешность в определении D не превышала 5—7%.

Результаты и их обсуждение

Влияние природы полимера на скорость диффузии низкомолекулярных веществ наиболее выражено в области небольших концентраций растворителя. В промежуточной области концентраций на величину коэффициента диффузии оказывает влияние не только сегментальная подвижность, но и энергия межмолекулярного взаимодействия. Поэтому для установления особенностей переноса и структуры полимера важное значение имеет определение концентрационной зависимости в области малых концентраций растворителя.

На рис. 1 представлены изотермические кривые концентрационной зависимости коэффициентов взаимодиффузии ацетона и метилэтилкетона в пластифицированном ПВХ с различным содержанием полиэфира ВПН-1. Видно, что во всех исследованных системах, независимо от количества введенного полиэфирного олигомера, характер зависимости $\lg D_v(\varphi_1)$ не меняется — коэффициент диффузии монотонно возрастает с увеличением объемной доли растворителя. Так, при повышении содержания растворителя в композиции до 10% об. коэффициент диффузии возрастает в 7—10 раз (рис. 1, а, кривые 1—4). С увеличением размеров диффундирующих молекул (метилэтилкетон) кривизна концентрационных зависимостей D несколько увеличивается, а их абсолютные значения уменьшаются. Изменение содержания полиэфирного пластификатора от 2 до 10 вес. ч. в композиции мало влияет на кривизну и угловой коэффициент этой зависимости, и по мере повышения содержания растворителя в системе эти различия между коэффициентами диффузии (при $T = \text{const}$) еще более уменьшаются. Повышение температуры смещает кривые $\lg D(\varphi_1)$ в область более высоких значений D , однако последовательность в расположении и их характер не меняются, менее выражена лишь степень их изменения с концентрацией.

Наибольшее влияние модифицирующего действия ВПН-1 проявляется в значениях D , экстраполированных к нулевому содержанию низкомолекулярного компонента (рис. 2). Согласно представленным данным, скорость переноса низкомолекулярных веществ уменьшается с увеличением содержания полиэфирного пластификатора в композиции до 8 вес. ч., а затем вновь увеличивается, приближаясь к исходным величинам. Увеличение тем-

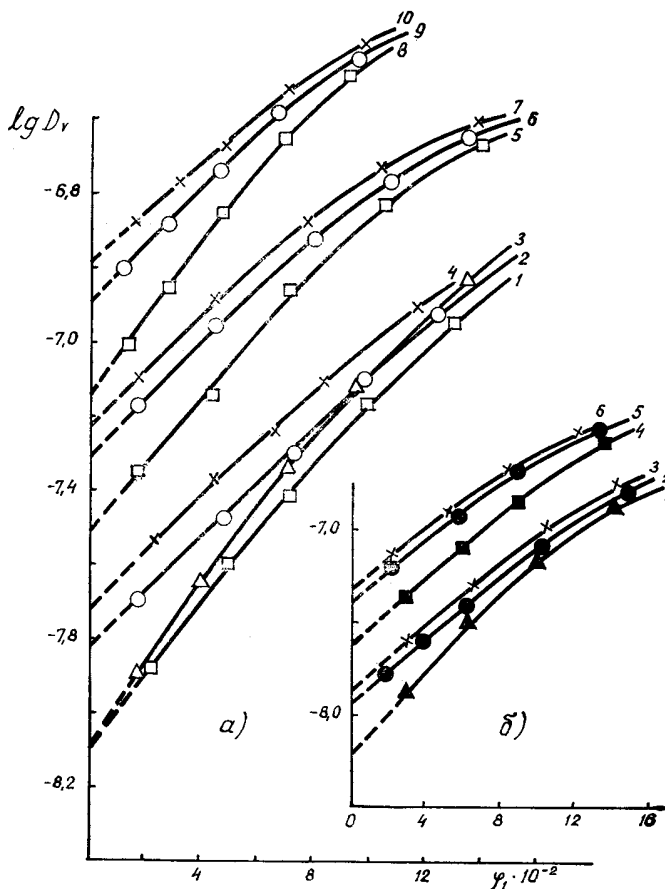


Рис. 1. Зависимость $\lg D_v$ (D_v в $\text{см}^2/\text{с}$) от объемной доли растворителя φ_1 для систем:

- а) ацетон — ПВХ-2(1); ПВХ-0(2); ПВХ-6(3); ПВХ-10(4) при 20°C ;
 ПВХ-2(5); ПВХ-0(6); ПВХ-10(7) при 35°C ; ПВХ-2(8); ПВХ-0(9);
 ПВХ-10(10) при 50°C ;
 б) метилэтилкетон — ПВХ-6(1); ПВХ-0(2); ПВХ-10(3) при 20°C ;
 ПВХ-2(4); ПВХ-0(5); ПВХ-10(6) при 35°C

пературы на 30° приводит к повышению D (о) на десятичный порядок.

По температурной зависимости коэффициентов диффузии, которая в координатах $\lg D - 1/T$ линейна, была определена «кажущаяся» энергия активации диффузии (E_D). Из данных, представленных в табл. 2, видно, что энергия активации зависит от

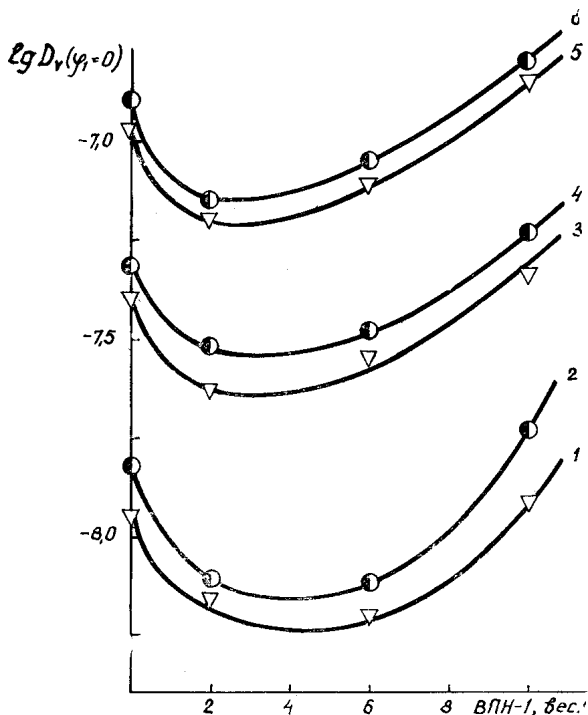


Рис. 2. Зависимость коэффициентов взаимодиффузии (при $\varphi_1=0$) от содержания полиэфирного пластификатора ВПН-1 для растворителей: метилэтилкетон (1, 3, 5) и ацетон (2, 4, 6) при 20°C (1, 2); 35°C (3, 4); 50°C (5, 6)

состава и природы низкомолекулярного вещества: чем больше содержание низкомолекулярного вещества, тем меньше E_D . С увеличением размеров диффундирующих молекул E_D возрастает.

Таблица 2
Энергия активации диффузии (E_D) в системах пластифицированных ПВХ — растворители

Полимер	Энергия активации, ккал/моль			
	$\varphi_1=0$		$\varphi_1=0,1$	
	АЦ	МЭК	АЦ	МЭК
ПВХ-0	13,6	14,8	13,0	12,6
ПВХ-2	14,4	15,0	13,3	13,7
ПВХ-6	15,9	17,0	13,7	14,0
ПВХ-10	13,4	15,7	12,3	12,1

Интересно отметить, что в средней области составов (особенно при 6 вес. ч. ВПН-1 в композиции) энергия активации диффузии несколько увеличивается, указывая на некоторое понижение подвижности сегментов макромолекул.

Для количественной обработки экспериментальных данных по концентрационной и температурной зависимости коэффициентов диффузии, а также зависимости D от содержания ВПН-1 в системе использовалась теория свободного объема [14]. Согласно этой теории скорость диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах определяется долей свободного объема диффузионной среды, которая в свою очередь является функцией температуры, содержания растворителя и состава, а связь между D и f_2 выражается соотношением:

$$\ln \frac{D}{D_{(0)}} = \frac{B\beta\varphi_1}{f_2^2 + \beta f_2\varphi_1}, \quad (3)$$

где D и $D_{(0)}$ — коэффициенты диффузии низкомолекулярного компонента при φ_1 и $\varphi_1=0$ соответственно;
 B — постоянная;
 β — величина, определяющая пластифицирующий эффект низкомолекулярного вещества: $\beta=f_1-f_2$, где f_1 — доля свободного объема растворителя и f_2 — доля свободного объема полимера.

Для обработки экспериментальных данных уравнение Фуджиты (3) записывается в виде:

$$\left[\lg \frac{D}{D_{(0)}} \right]^{-1} = \frac{2,3f_2}{B} + \frac{2,3f_2^2}{B\beta\varphi_1}. \quad (4)$$

На рис. 3 в координатах, соответствующих уравнению (4), представлена часть экспериментальных данных. Видно, что экспериментальные точки во всем исследованном интервале концентраций удовлетворительно укладываются на прямых, угол наклона которых и отрезок, отсекаемый от оси ординат, равны соответственно $\frac{2,3f_2^2}{B\beta}$ и $\frac{2,3f_2}{B}$.

Следует заметить, что параметры уравнения (4) чувствительны к графическому представлению опытных данных. Поэтому наряду с обычной записью уравнения (4) опытные данные были обработаны с помощью уравнения, записанного в форме [15]:

$$\frac{\varphi_1}{\lg \frac{D}{D_{(0)}}} = \frac{2,3f_2^2}{B\beta} + \frac{2,3f_2 \cdot \varphi_1}{B}. \quad (5)$$

Рассчитанные по параметрам этих уравнений с учетом доли свободного объема растворителя f_1 , определяемой независимым

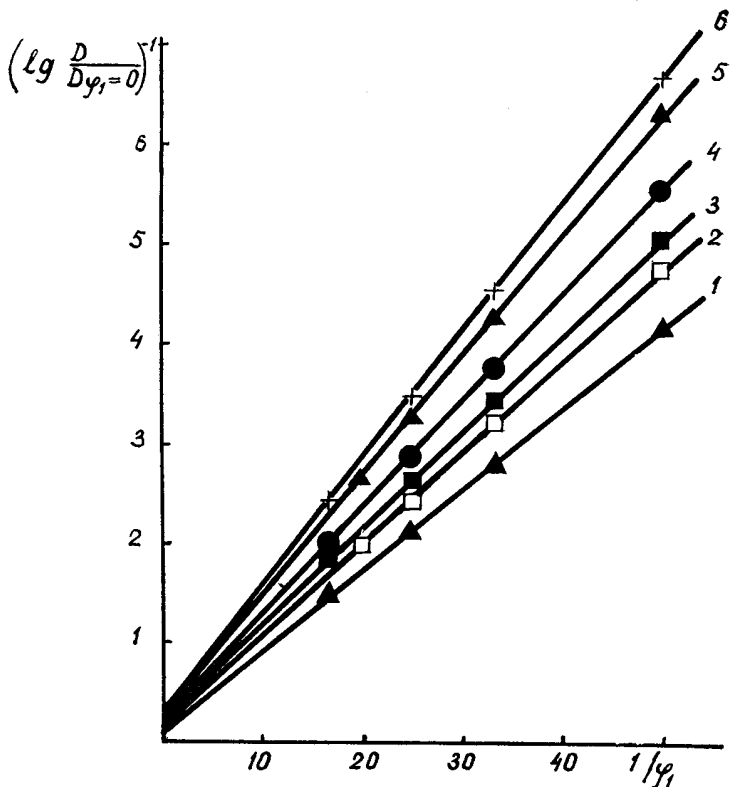


Рис. 3. Зависимость коэффициентов диффузии растворителей в координатах, соответствующих уравнению (4): МЭК — ПВХ-6(1); АЦ — ПВХ-2(2) при 20°C; МЭК — ПВХ-2(3); ПВХ-0(4); ПВХ-6(5); ПВХ-10(6) при 35°C

путем по температурной зависимости вязкости АЦ и МЭК [13], константы B , β и доли свободного объема ПВХ-композиций приведены в табл. 3 (при расчете $f_2^{\text{экср}}$ учтена степень кристалличности пластифицированного ПВХ $\varphi_{\text{кр}} = 7\%$).

Как видно, параметры уравнения Фуджиты не зависят от природы и размера диффундирующей молекулы растворителя, а определяются только температурой и содержанием полиэфирного олигомера. Для сравнения в табл. 3 представлены численные значения $f_2^{\text{расч}}$, рассчитанные по уравнению Вильямса-Лэнделла-Ферри [16]:

$$f_2^{\text{расч}} = f_2(T_c) + \Delta\alpha(T - T_c), \quad (6)$$

где $f_2(T_c) = 0,025$

$\Delta\alpha = 4,82 \cdot 10^{-4} \text{град}^{-1}$

T_c

— доля свободного объема полимера при температуре стеклования;
 — разница коэффициентов термического расширения при температурах выше и ниже T_c [6];
 — экспериментально определенная температура стеклования композиции.

Таблица 3

Постоянные уравнения Фуджиты для систем пластифицированный ПВХ — растворителя

Полимер	Т °С	$f_2^{\text{расч}}$ $f_2(o)$	Ацетон				Метилэтилкетон			
			эксп $f_2(o)$	β	B	$-\lg D(o)$ см ² /с	эксп $f_2(o)$	β	B	$-\lg D(o)$ см ² /с
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ПВХ-0	20	0,046	0,086	0,192	0,68	7,83	0,080	0,175	0,67	7,95
	35	0,055	0,096	0,192	0,93	7,32	0,94	0,170	0,95	7,40
	50	0,062	0,105	0,193	1,11	6,90	—	—	—	6,97
ПВХ-2	20	0,052	0,078	0,200	0,73	8,11	0,074	0,181	0,72	8,15
	35	0,059	0,089	0,199	0,87	7,52	0,088	0,176	0,93	7,64
	50	0,067	0,095	0,203	1,13	7,16	—	—	—	7,21
ПВХ-6	20	0,055	0,072	0,206	0,76	8,12	0,072	0,183	0,68	8,20
	35	0,062	0,086	0,202	—	7,48	0,086	0,178	—	7,53
	50	0,070	—	—	—	7,04	—	—	—	7,11
ПВХ-10	20	0,056	0,096	0,182	0,91	7,73	0,092	0,163	0,90	7,92
	35	0,063	0,102	0,136	1,01	7,24	0,097	0,167	1,02	7,34
	50	0,072	0,110	0,188	1,17	6,80	—	—	—	7,85

Небольшие отличия в значениях f_2 объясняются отсутствием аддитивного учета свободных объемов всех компонентов ПВХ-композиции.

Использованная в работе интервальная сорбционная методика позволила определить зависимость равновесий концентрации растворителя в полимере от парциального давления его паров при постоянной температуре, т. е. изотермы сорбции. На рис. 4 представлены изотермы сорбции АЦ и МЭК в пластифицированном ПВХ с разным содержанием полиэфира ВПН-1. Из рисунка 4, а следует, что тип изотерм сорбции во всем диапазоне изменения состава композиции одинаков, сорбционная емкость монотонно увеличивается с давлением. Влияние температуры и природы растворителя на изотермах сорбции также подчиняется одним и тем же закономерностям. Причиной экстремального с

минимумом изменения сорбционной емкости M при $p/p_s = \text{const}$ (рис. 4, б) с увеличением содержания ВПН-1 в композиции ПВХ может служить образование связей между функциональными группами полиэфирного азотосодержащего олигомера, ПВХ и эпоксидной добавки ЭД-6, т. е. уменьшение величины M_c ; при этом сорбционная способность тем выше, чем выше M_c . Обра-

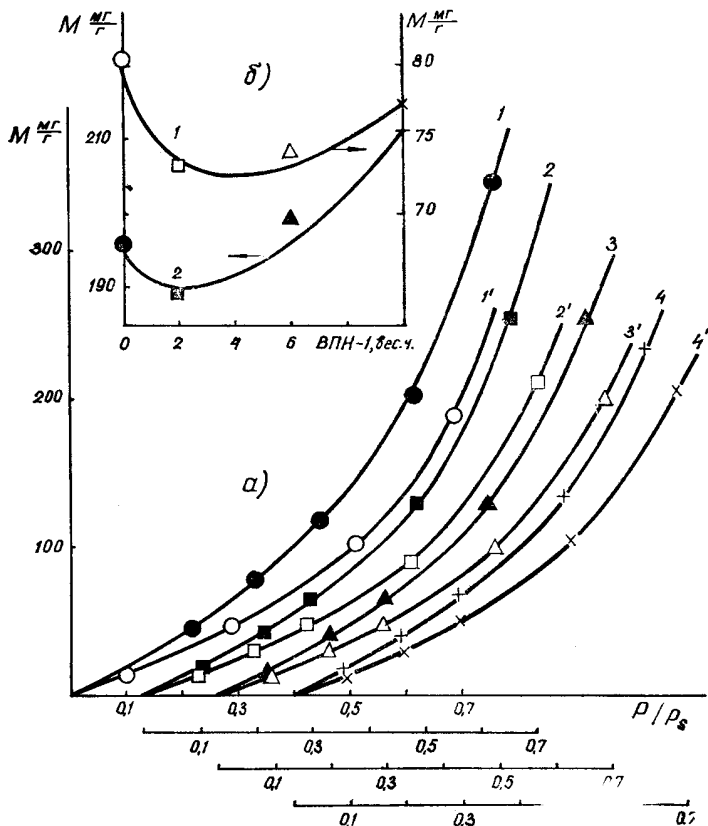


Рис. 4.

а) Изотермы сорбции:

МЭК—ПВХ-0 (1) при 20°C; ПВХ-2 (2); ПВХ-6 (3); ПВХ-10 (4) при 35°C;

АЦ—ПВХ-0 (1') при 20°C; ПВХ-2 (2'); ПВХ-6 (3'); ПВХ-10 (4') при 35°C.

б) Сорбционная емкость композиций в зависимости от содержания ВПН-1:

АЦ при 50°C, $p/p_s = 0,29$ (1) и МЭК при 20°C, $p/p_s = 0,6$ (2).

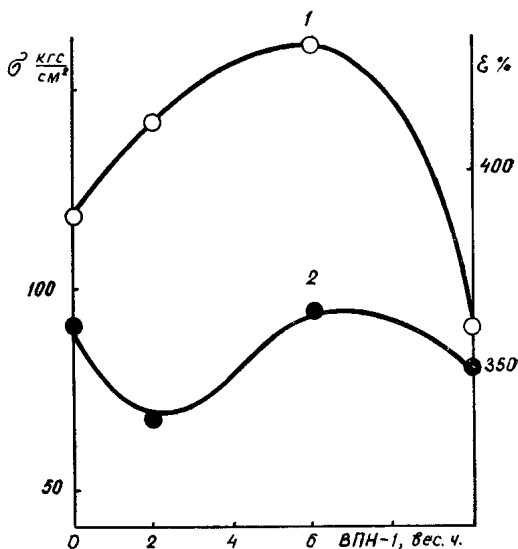


Рис. 5. Зависимость предела прочности при растяжении σ (1) и относительного удлинения при разрыве ϵ (2) от содержания полиэфирного пластификатора ВПН-1

зующаяся сетка приводит к увеличению плотности системы (табл. 1) и ее упрочнению. Дальнейшее увеличение содержания полиэфирного олигомера приводит к частичному разрушению сетки связей и к микрорасслаиванию композиции, т. е. образуются слои, представляющие собой многофазные системы.

Данные, полученные диффузионно-сорбционным методом, подтверждаются также данными физико-механических испытаний. На рис. 5 показаны зависимости предела прочности при растяжении образцов и относительного удлинения при разрыве от содержания полиэфира ВПН-1. Увеличение содержания полиэфирного олигомера приводит к экстремальному изменению физико-механических характеристик, что так же, как и изменение коэффициента диффузии, энергии активации, величин свободного объема и сорбционной емкости, свидетельствует о большей плотности упаковки макромолекул и увеличении степени сшивания в диапазоне 2—6 вес. ч. ВПН-1 в ПВХ-композиции. Кроме того, можно сделать вывод, что с увеличением степени сшивания пластифицированной ПВХ-композиции заметно снижается миграция пластификатора, обусловленная замедлением диффузионных процессов в частично сшитой полимерной системе.

ВЫВОДЫ

1. Коэффициенты взаимодиффузии в исследованных ПВХ-композициях в зависимости от содержания растворителя изменялись однотипно. В средней области состава композиции зависимость $\lg D(\varphi_1)$ более ярко выражена, свидетельствуя о большей плотности упаковки макромолекул. К объяснению диффузионных данных применена теория свободного объема. Обнаружено экстремальное с минимумом изменение коэффициента диффузии, доли свободного объема и сорбционной емкости в зависимости от содержания полиэфирного олигомера в ПВХ-композиции.

2. Введение в пластифицированный ПВХ от 2 до 6 вес. ч. полиэфира ВПН-1 способствует частичному сшиванию системы, улучшая его основные физико-механические характеристики: увеличивается предел прочности при растяжении, понижается скорость проникновения низкомолекулярных веществ, тем самым уменьшая миграцию пластификатора, существенно снижается температура стеклования, что позволяет расширить область применения такого типа композиций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юнгникель Х., Виппенхон Х. Поливинилхлорид в промышленности. М., Гостройиздат, 1961. 168 с.
2. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М., «Химия», 1975. 248 с.
3. Гиниятуллин М. Х., Тимергалеев Р. Г., Хасанов М. Х., Воскресенский В. А. Модификация поливинилхлорида олигоуретанами. — «Пласт. массы», 1973, № 6, с. 9—11.
4. Галимов Э. Р., Ушакова Г. Г., Тимергалеев Р. Г., Воскресенский В. А. Влияние уретановых олигомеров на перерабатываемость и физико-механические свойства материалов на основе поливинилхлорида. — «Пласт. массы», 1974, № 12, с. 28—29.
5. Манушин В. И., Исакова В. А., Барштейн Р. С. Влияние малых количеств полиэфирных пластификаторов на свойства поливинилхлорида. — «Пласт. массы», 1975, № 8, с. 63—64.
6. Рейтминер С. А. Газопроницаемость полимерных материалов. М., «Химия», 1974. 272 с.
7. Роджерс К. Растворимость и диффузия. — В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М., «Мир», 1968. 229 с.
8. Чалых А. Е., Коробко В. И., Васенин Р. М., Кронман А. Г., Федосеев Б. И., Чекушина М. А. Исследование диффузии дибутилфталата в сополимерах винилхлорида с винилацетатом. — «Высокомолекулярные соединения», 1971, А13, с. 629—635.
9. Коробко В. И., Чалых А. Е., Васенин Р. М., Лукьянович В. М. Зависимость скорости диффузии пластификатора от структуры поливинилхлорида. — «Пласт. массы», 1970, № 3, с. 41—42.
10. Чалых А. Е., Кронман А. Г., Федосеев Б. И., Чекушина М. А. Исследование диффузии мономеров акрилового ряда в поливинилхлорид. — «Высокомолекулярные соединения», 1974, А16, с. 2369—2373.

11. Сафронова Р. Ф. и др. Полимерная композиция. Авт. свид. № 494395.

12. Крейтус А. Э., Чалых А. Е., Метра А. Я. Диффузия и сорбция низкомолекулярных веществ в этилен-пропиленовых сополимерах. — В кн.: Модификация полимерных материалов, вып. 5. Рига, 1975, с. 217—232. (Рижский политехнический институт).

13. Вайсбергер А. Органические растворители. М., Изд-во иностр. лит., 1958. 519 с.

14. Fujita H. Diffusion in Polymer — Diluent Systems. — «Fortschr. Hochpolym. — Forsch.», 1961, Bd. 3, S. 1—47.

15. Арцис М. И., Чалых А. Е., Халтуринский Н. А., Моисеев Ю. В., Занков Г. Е. Диффузия органических растворителей в этилцеллюлозе. — «Высокомолекулярные соединения», 1973, А15, с. 63—72.

16. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М., «Химия», 1968. 536 с.

17. Тагер А. А., Дульцова Л. Д. Сорбция паров диоксана эластомерными и стеклообразными сетчатыми полиуретанами и термодинамика этого процесса. — «Высокомолекулярные соединения», 1976, А18, с. 853—862.

Статья поступила в редакцию 5/VII 1977 г.