

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. И. ФЕЛЬДМАН

**О ВЛИЯНИИ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК
НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 2 IV 1954)

В работе ⁽¹⁾ были изложены некоторые обобщения, касающиеся влияния пластификаторов на механические свойства полимеров полярного типа, на примере поливинилхлорида. Это влияние, как там указывалось, определяется в первую очередь молярным соотношением пластификатора и полимера и, при наличии совместимости, до известной степени оказывается не связанным с такими характеристиками пластификатора, как его молекулярный вес, состав и строение. Эти данные находились в соответствии с результатами экспериментального исследования и теоретическими построениями С. Н. Журкова ⁽²⁾.

Дополнительная обработка наших данных и заимствованных из литературы с целью нахождения качественных и количественных закономерностей зависимости физико-механических свойств от состава системы, температуры и отчасти от различий в скоростях деформации дала ряд новых выводов, проливающих свет на важную в теоретическом и практическом отношении проблему пластификации полимеров. В настоящем сообщении рассматривается вопрос о влиянии на физико-механические свойства пластифицированного поливинилхлорида количественных соотношений компонентов в смеси.

Весь наш опыт подтверждает, что наиболее рациональным выражением состава смеси для данной цели являются мольные доли. При расчете мольной доли полимера принимался в расчет молекулярный вес его мономерного звена. При графическом изображении зависимостей свойств от состава указанным приемом обнаруживается, что кривые для сравнительно большой группы пластификаторов явно стремятся к сближению по сравнению с кривыми для весовых долей.

Сопоставление большого числа данных и анализ полученных графиков показали, однако, что те или иные закономерности (однородные зависимости) наблюдаются в большинстве случаев лишь в пределах одного состояния агрегации системы, где они сохраняют монотонный характер. В точке же перехода из одного состояния агрегации в другое монотонность нарушается.

В основном наши результаты подтверждают целесообразность предложенного в работах В. А. Каргина с сотр. ⁽³⁾ деления физических состояний, или, как мы предлагаем их называть, состояний агрегации аморфных полимерных систем ⁽⁴⁾, на три вида (стеклообразное, высокоэластическое и вязко-текучее). Однако более детальное рассмотрение фактических данных по изменению свойств систем в зависимости от температуры и от степени пластификации приводит нас к заключению, что разновидностей состояний агрегации может быть и больше, в зависимости от специфических свойств отдельных систем. Кроме того, на границах двух основных состояний различается, как правило, более или менее значительная переходная зона. Особенно ярко проявляется такая

переходная зона между стеклообразным (хрупким) и высокоэластическим состоянием.

Определенное влияние на поведение полимера оказывает также скорость деформирования v или другого изменения, так как не только деформация, но и переходы из одного состояния в другое связаны с релаксационными процессами в материале. Особенно интересными и ясно выраженными оказались зависимости для смесей, находящихся в высокоэластическом состоянии.

При анализе графиков, изображающих связь логарифмов модуля* и условной разрывной прочности (при одностороннем растяжении) с мольной долей пластификаторов $\log E = f(N_2)_{T,v}$ и $\log \sigma = f(N_2)_{T,v}$, был обнаружен линейный характер этих зависимостей в области высокоэластического состояния. Найденные уравнения оказались справедливыми в широких пределах рассмотренных температур (от -40° до $+60^\circ$), скоростей растяжения (от 2 до 600 мм/мин) и концентраций пластификаторов различного состава и строения при условии полной совместимости обоих компонентов.

Зависимости для модуля и условной разрывной прочности смеси, находящейся в высокоэластическом состоянии, от мольной доли компонентов в первом приближении могут быть даны поэтому в следующем виде:

$$E_{\text{см}} = E_1^{N_1} E_2^{N_2}, \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{см}} = \sigma_1^{N_1} \sigma_2^{N_2}, \quad (2)$$

где $N_1 + N_2 = 1$; E_1 , E_2 , σ_1 и σ_2 — соответственно, модули и условные разрывные прочности как предельные величины для чистого полимера и чистого пластификатора, находящихся в смеси в высокоэластическом состоянии. Зависимости (1) и (2) показывают аддитивность логарифмов указанных величин для смеси.

Таблица 1

Значения условной разрывной прочности и модуля поливинилхлорида и некоторых пластификаторов (для высокоэластического состояния)

Пластификатор	Условн. разрывн. прочн. в кг/мм ²		Модуль в кг/мм ²	
	поли- мера	пластифика- тора	поли- мера	пластифика- тора
Трикрезилфосфат (<i>m, p</i>) . .	5,82	$3,68 \cdot 10^{-6}$	10,82	$1,37 \cdot 10^{-6}$
Диоктилфталат	4,90	$2,24 \cdot 10^{-6}$	(6,81)	$5,66 \cdot 10^{-6}$
Гептилонилфталат	5,82	$1,97 \cdot 10^{-6}$	8,21	$5,19 \cdot 10^{-6}$
Дибutilфталат	5,02	$3,16 \cdot 10^{-6}$	7,15	$1,06 \cdot 10^{-6}$
Либutilсебацнат	5,20	$3,28 \cdot 10^{-10}$	10,6	$4,21 \cdot 10^{-9}$
Хлорированный дифинил . .	5,75	$3,24 \cdot 10^{-2}$	11,2	$1,27 \cdot 10^{-1}$

Мы считаем возможным применить к рассматриваемым системам принцип, согласно которому каждый компонент в гомогенной смеси находится в том же состоянии агрегации, что и сама смесь, независимо от того, может ли данное состояние быть реализовано для каждого компонента в отдельности в чистом виде в тех же условиях.

Для первого компонента полимера модуль и условная разрывная прочность являются реальными величинами, которые могут быть изме-

* Здесь имеются в виду значения неравновесного условного модуля, определяемые из кривых растяжения.

рены в определенных областях температуры непосредственно, а при низких температурах они получаются путем экстраполяции. Для второго компонента — пластификатора, если он является низкомолекулярной жидкостью, эти величины могут быть получены только путем расчета. В случае же высокомолекулярного пластификатора его модуль и условная разрывная прочность являются при определенных температурах доступными и для непосредственного измерения.

В табл. 1 даются некоторые примеры из большого числа значений условной разрывной прочности и модуля, вычисленных в качестве предельных величин отдельно для полимера и пластификатора в высокоэластическом состоянии, по нашим опытным данным, частично помещенным в табл. 2.

На основе указанной формы зависимости делается понятным практическое совпадение или близкое расположение кривых условной разрывной прочности и модуля поливинилхлорида, пластифицированного различными пластификаторами, установленное нами ранее ⁽¹⁾.

Надо полагать, что вследствие некоторого сходства в строении и в размерах молекул жидких пластификаторов для многих из них реологические характеристики в виде модуля и условной разрывной прочности, полученные экстраполяцией, имеют близкие по порядку величин значения. Также необходимо принять во внимание, что практически осуществимая и исследуемая область концентраций пластификатора лежит далеко в левой части полной диаграммы бинарной системы «состав — свойство», и небольшие расхождения даже в порядке величин для модуля и условной разрывной прочности второго компонента будут

оказывать малое влияние на изменение наклона прямой линии на исследуемом графике. Если предельные значения E_2 и σ_2 заметно различаются, то наклон прямых изменяется значительно.

Наблюдавшиеся нами отклонения в сторону меньшего наклона относились к пластификатору, являющемуся хлорированным дифенилом, а в сторону большего наклона — к эфирам себадиновой кислоты. Небольшие отклонения в результате индивидуальных свойств различных пластификаторов заметны в области низких и высоких температур, для средних температур они мало сказываются в рассматриваемой части диаграммы. Формулы (1) и (2) могут дать рациональную основу для сопоставления действия различных пластификаторов в их практической взаимозаменяемости. Входящие в них постоянные величины имеют вполне определенный физический смысл. Аналогичность форм зависимости для модуля и для условной разрывной прочности смеси мы склонны объяснить тем, что обе эти величины носят релаксационный характер. Это подтверждается наличием зависимости их от скорости деформирования и характерной изменчивости от температуры.

Также заслуживает внимания, что полученные нами соотношения

Таблица 2

Значения условной разрывной прочности пластифицированного поливинилхлорида, полученные на опыте и вычисленные по уравнению (1) ($t = 15,5^\circ$, скорость растяжения 2 мм/мин)

Пластификатор	Содерж. пластификатора в молях $\times 10^3$	Условн. разрывн. прочность пластифицир. полимера в кг/мм ²	
		опытн.	выч.
Трикрезил-фосфат (<i>m, p</i>)	2,49	4,32	4,10
	4,85	3,25	2,93
	6,37	2,38	2,36
	10,62	1,30	1,28
	13,25	0,68	0,87
Диоктил-фталат	4,51	2,50	2,53
	8,11	1,41	1,53
	10,07	1,13	1,13
	12,62	0,90	0,79
	16,12	0,47	0,47
Гептилно-нилфталат	4,51	2,80	2,98
	6,03	2,46	2,37
	8,11	1,87	1,74
	10,07	1,20	1,30
	12,62	0,94	0,90

аналогичны соотношению для вязкости в бинарных жидких смесях, выражаемому известной формулой

$$\eta_{\text{см}} = \eta_1^{N_1} \eta_2^{N_2}, \quad (3)$$

где N_1 и N_2 — мольные доли компонентов, η_1 и η_2 — их вязкости.

Общность в характере зависимостей трех величин в смесях: E , σ и η от соотношения компонентов можно видеть в том, что все эти величины связаны со временами релаксации, характерными для них.

Период релаксации τ в свою очередь связан с температурой T и энергией активации U уравнением

$$\tau = Ae^{U/RT}. \quad (4)$$

Отсюда аддитивность логарифмов величин, связанных с временем релаксации, можно объяснить наличием приблизительной аддитивности энергий активаций для релаксационных процессов, протекающих в смеси, по отношению к энергиям активации у отдельных компонентов для таких же процессов.

В табл. 2 сопоставлены некоторые опытные данные для смесей с вычисленными из соответствующих предельных величин по уравнению (1). Совпадение получается достаточно хорошее, если принять во внимание известное несовершенство методики механических испытаний, отражающееся на воспроизводимости получаемых результатов.

Поэтому, если соответствующие предельные характеристики компонентов известны, можно по уравнениям (1) и (2), описывающим правило аддитивности модуля и условной разрывной прочности, рассчитать состав системы полимер — пластификатор с заданными свойствами.

Московский технологический институт
легкой промышленности
им. Л. М. Кагановича

Поступило
1 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Соколов, Р. И. Фельдман, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1949, стр. 329. ² С. Н. Журков, Тр. 1-й и 2-й конфер. по высокомолекул. соединениям, Изд. АН СССР, 1945, стр. 66. ³ В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, **23**, № 5, 530, 540, 551 (1949). ⁴ Р. И. Фельдман, С. И. Соколов, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1952, стр. 159.