УДК 678.743.21.049.019.34

Химическая стойкость пластифицированного поливинилфторида

А. Х. ГАФУРОВ, Б. Ф. МУХИДДИНОВ, М. У. АХРАЕВА, М. К. АСАМОВ

Переработка поливинилфторида осуществляется в присутствии стабилизаторов и пластификаторов из-за высокой вязкости расплава полимера и близости его температур плавления и начала разложения. Наличие в составе композиции на основе поливинилфторида различных компонентов существенно влияет на химическую стойкость полимера, обладающего в чистом виде достаточно высокой стойкостью к действию минеральных кислот, щелочей и ряда органических растворителей [1, 2].

Представляло интерес оценить химическую стойкость поливинилфторида, пластифицированного низко- и высокомолекулярными соединениями.

В качестве пластификаторов поливинилфторида с молекулярной массой 474000 использовали ди(1,1,5-тригидрооктафторпентил)фталат (ДОФПФ) [3], динонилфталат (ДНФ), трифенилфосфат (ТФФ), полифениловый эфир (ПФЭ) и полидиэтиленгликольсукцинат (ПДЭГС).

Порошок полимера смешивали с растворами пластификаторов и выдерживали в течение 4 ч для набухания полимера в растворе. Растворители удаляли сушкой смеси вначале под тягой, а затем в вакуум-шкафу при 323 К до постоянной массы. Пленки из полимера и композиции на его основе получали прессованием при 473 К и давлении 100 МПа.

Химическую стойкость пленок оценивали по ГОСТ 12020—72. Механические испытания пленок проводили при одноосном растяжении на универсальной разрывной машине FR-100/1 при скорости перемещения подвижного зажима 5 мм/мин. Разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве образцов определяли по ГОСТ 11262—80. Константу диффузии рассчитывали методом Рида [4].

Вследствие неравномерного распределения электрических зарядов в молекуле винилфторида образуются диполи, повышающие интенсивность межмолекулярного взаимодействия в цепи полимера [1]. Кроме того, из-за небольших размеров атомов водорода (0,0529 нм) и фтора (0,072 нм) и одинаковой длины С—Н- и С—F-связей (0,11 нм) макромолекулы полимера располагаются близко друг к другу, что способствует образованию кристаллической структуры. Поэтому при контакте поливинилфторида с различными органическими соединениями наблюдается ограниченное проникание их молекул в пленки за счет сорбционно-диффузионных процессов (табл. 1), причем степень диффузии зависит от уровня взаимодействия полимер — растворитель.

С введением пластификаторов химическая стойкость полимера снижается. При контакте пленки с органическими растворителями происходит экстракция пластификаторов, интенсивность которой определяется природой растворителя, а также структурой и содержанием пластификатора. Поскольку растворители и трансформаторное масло при контакте с пленками сорбируются, можно предположить, что экстракция пластификаторов происходит прежде всего с поверхности пленок с последующей их диффузией из внутренних слоев к внешним до достижения равновесного состояния. Анализ методами ЯМР- и ИК-спектроскопии показал, что в составе экстрактов отсутствуют следы полимера, удаляемого растворителями в присутствии пластификатора.

Наименьшая степень экстракции наблюдается у образцов, пластифицированных высокомолекулярными соединениями. Полимерные пластификаторы обладают большей бензо- и маслостойкостью по сравнению с низкомолекулярными, что обусловлено в основном их высокой молекулярной массой и меньшей интенсивностью взаимодействия с растворителями. Значения константы экстракции также свидетельствуют о более высокой стойкости полимерных пластификаторов к действию бензина и масел.

Поливинилфторид характеризуется достаточно высокой гидролитической стабильностью и стойкостью к действию органических растворителей. При выдержке в течение 25 сут при комнатной температуре в 30 %-ном растворе щелочи, 60 %-ном растворе серной кислоты, ацетоне и бензине разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при

Таблица 1. Изменение массы пленок из пластифицированного поливинилфторида при выдержке в растворителях и трансформаторном масле

Пластификатор	Содержание пластификатора в композиции, масс. %	Ацетон	Бензол	н. Гексан	Бензин	Трансформаторное масло
Без пластификатора	0	+4,2/0,90	+3,2/0,75	+0,3/0,9	+0,1/0,42	+0,1/0,42
ДОФПФ	10	—7,0/1,17	—5,6/0,98	—2,0/0,35	—0,6/11,12	+0,1/0,28
	20	—9,5/1,70	—8,1/1,98	—5,8/1,08	—1,6/23,41	—0,7/4,46
	30	—16,9/2,95	—13,3/3,44	—12,8/3,30	—4,2/49,25	—1,8/7,37
ДНФ	10	—2,5/0,39	—1,6/0,27	—0,2/0,11	—2,9/121,9	+1,1/39,57
	20	—9,2/0,45	—1,9/0,34	—1,6/0,28	—4,7/189,3	—0,5/56,51
	30	—11,2/0,65	—3,4/0,40	—3,0/0,47	—5,8/236,7	—2,8/68,21
ТФФ	10	—2,2/0,35	—1,8/0,28	—1,1/0,19	—	—
	20	—5,8/0,64	—5,5/1,03	—4,7/1,87	—	—
	30	—19,4/2,86	—16,7/2,80	—14,3/2,58	—	—
ПФЭ	10	—2,8/0,53	+0,1/0,02	+0,5/0,09	+0,1/3,24	+0,1/1,54
	20	—4,9/0,80	—1,0/0,18	+0,1/0,01	+0,1/3,09	+0,1/37,04
	30	—5,8/1,01	—4,4/0,79	—0,9/0,14	—0,4/13,80	—0,5/16,34
ПДЭГС	5	+3,6/0,70	+4,1/0,80	+0,2/0,3	—	—
	10	—0,5/0,07	+3,3/0,52	+0,30/0,05	—	—
	20	—2,6/0,42	—1,6/0,25	+0,4/0,06	—	—

Примечания: 1. Продолжительность выдержки—25 сут. 2 + —сорбция; — —экстракция. 3. Числитель—изменение массы (в %), знаменатель—константа диффузии.

БИБЛИОТЕКА САЙТА ETORPOLYMER.RU

Таблица 2. Влияние выдержки в агрессивной среде на механические свойства пластифицированного поливинилфторида

Среда	Пластификатор	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
30 %-ный раствор NaOH	—	55	60
	ДОФПФ	50/49	230/200
	ПДЭГС	38/36	250/240
60 %-ный раствор H_2SO_4	—	55/53	60/75
	ДОФПФ	50/45	230/210
	ПДЭГС	38/35	250/236
Ацетон	—	55/57	60/56
	ДОФПФ	50/40	230/185
	ПДЭГС	38/36	250/233
Бензин	—	55	60
	ДОФПФ	50/47	230/205

Примечания: 1. Продолжительность выдержки — 25 сут. 2. Содержание ДОФПФ — 10 %, ПДЭГС — 20 %. 3. Числитель — до выдержки, знаменатель — после выдержки.

разрыве исходного полимера практически не изменяются (табл. 2). С введением пластификатора разрушающее напряжение при растяжении полимера снижается, очевидно, в связи с протеканием окислительных процессов при контакте с реагентами и образованием микропор при экстракции пластификатора из пленки. Следует отметить, что при выдержке в 60 %-ном растворе серной кислоты наблюдается заметное потемнение пленок из пластифицированного полимера. При введении высокомолекулярного пластификатора (ПДЭГС) снижение прочности полимера обусловлено микронеоднородностью или микрогетерогенностью пластиката. Приложенная нагрузка в этом случае распределяется неравномерно и на отдельных участках образца может быть значительно больше, чем на других. Возникающие при этом микротрещины быстро растут и распространяются на весь образец, уменьшая прочность пластиката.

Таким образом, при введении пластификаторов химическая стойкость поливинилфторида снижается.

Литература

1. *Усманов Х. У., Юльчибаев А. А.* Винилфторид и его полимеры. М., Химия, 1978.
2. *Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С.* Фторопласты. Л., Химия, 1978.
3. Пат. США 2921957.
4. *Тиниус К.* Пластификаторы. Пер. с нем. Под ред. Е. Б. Тростянской. М., Химия, 1964.

УДК 678.742.2-416:620.193.19:620.197.3

Влияние ингибиторов коррозии на паро- и кислородопроницаемость пленки ПЭВД

Н. И. ДОМАНЦЕВИЧ, Я. М. ЗОЛОТОВИЦКИЙ, О. Н. КОПЫЛ, Г. В. РЕЧИЦ

Скорость коррозии металла при слабом адсорбционном взаимодействии полимерной пленки с металлом определяется кинетикой электрохимических процессов под адсорбционными слоями влаги. Влажность, температура и степень загрязнения атмосферы влияют на характер и состав образующихся на поверхности металла слоев. При наличии на поверхности металла 5—10 молекулярных слоев воды наблюдается его коррозионное повреждение. Лимитирующей стадией процесса атмосферной коррозии металла под адсорбционными слоями влаги является его электрохимическое растворение, а в присутствии активаторов окисления металла (Cl^-, SO_4^{2-} и др.) — сопряженная реакция восстановления растворенного в воде кислорода [1]. В связи с этим паро- и кислородопроницаемость являются основными эксплуатационными показателями пленочных упаковочных материалов. Для совмещения процессов консервации и упаковывания продукции машиностроения предложены полимерные пленки, содержащие ингибиторы атмосферной коррозии металлов [2].

Представляло интерес исследовать влияние на паро- и кислородопроницаемость пленочных упаковочных материалов природы и способа введения промышленных ингибиторов коррозии.

Образцы пленок изготавливали на лабораторном экструдере модели 4П 35×18 и промышленном рукавно-пленочном агрегате типа ЛРП. Для получения пленки использовали полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 10802-020 (ГОСТ 16337—77) и универсальные летучие ингибиторы марок НДА (ТУ 6-02-687—77), Г-2 (ТУ 6-02-689—77) и ИФХАНГАЗ-1 (ТУ 6-05-1.977—83). Ингибиторы в количестве 0,5—3,5 % вводили в экструдируемую композицию или на стадии раздува в зону выхода пленочного рукава из формующей головки. При изготовлении пленки, содержащей НДА и Г-2, в экструдируемую композицию в качестве пластификатора вводили $\leqslant$2 % дибутил- или диоктилфталата, а в случае пленки, содержащей ИФХАНГАЗ-1, — $\leqslant$10 % минерального масла МС-20. В присутствии пластификатора снижается температура переработки и облегчается совмещение ингибиторов с полимерной матрицей. Сорбция ингибитора полимером в вязкотекучем состоянии в зоне выхода пленочного рукава из формующей головки позволяет модифицировать внутреннюю поверхность пленки. Способность полимерного материала к сорбции ингибиторов резко возрастает при пластифицировании полимерной матрицы растворителем для ингибитора.

Проницаемость (Q) и коэффициент проницаемости (q) пленок рассчитывали по формулам [3]: $Q = \Delta m/\Delta\tau S$; $q = Q\delta/(p_1 - p_2)$, где Δm — количество водяного пара или кислорода, переносимое в стационарном потоке за время $\Delta\tau$ через пленку-мембрану толщиной δ и площадью S при разности давлений диффундирующего вещества $p_1 - p_2$.

Паропроницаемость пленок измеряли гравиметрически. С этой целью металлические стаканы с дистиллированной водой, плотно закрытые образцами пленок, помещали в эксикатор, заполненный обезвоженным силикагелем из расчета 80 г на каждый стакан. Эксикатор устанавливали в воздушный термостат и выдерживали в течение 25—30 сут, периодически извлекая и взвешивая стаканы. Паропроницаемость пленок определяли путем взвешивания сварных пакетов из пленок размером 50×100 мм, заполненных обезвоженным силикагелем.

Кислородопроницаемость пленок при 20°С и относительной влажности воздуха 95 % оценивали с помощью электрохимического датчика, помещенного в сварной пакет из пленок с герметизацией контактных выводов электродов к измерительному прибору. Датчик представляет собой гальванический элемент с индикаторным угольным и вспомогательным цинковым электродами площадью 10 см², между которыми проложен пакет фильтровальной бумаги, пропитанной 1 н. NH_4Cl. На индикаторном электроде в режиме предельного диффузионного тока протекает реакция электрохимического восстановления кислорода, скорость которой линейно зависит от количества кислорода, проникающего через пленку. Стабильность силы тока, генерируемого датчиком, достигается через 2 сут после изготовления пакета и сохраняется в течение 4—5 сут. С повышением температуры и снижением относительной влажности окружающей среды сила тока возрастает.

Установлено (рис. 1), что с уменьшением содержания кислорода в упаковке по сравнению с исходным си-