

ПОЛИВИНИЛХЛОРИД—ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ

С. Т. БАРСАМЯН, Э. Х. МУРАДЯН, Л. Д. АРУТЮНЯН и К. Н. БАБАЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 26 XI 1975

Изучено влияние технологии смешения поливинилхлорида с наиритом в широком концентрационном интервале на температуры стеклования, размягчения, деструкции и на прочностные характеристики композиции. Показано, что технологическая совместимость этой пары позволяет получить пластикаты с различной эластичностью. Термическая и химическая вулканизация существенно меняют прочностные характеристики композиции.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 12.

Полимерные материалы на основе поливинилхлорида (ПВХ), смешанного с другими полимерами, обладающими эластифицирующим действием, более технологичны и имеют высокостабильные эксплуатационные качества. В таких композициях исключается необходимость в летучих, мигрирующих низкомолекулярных пластификаторах, которые резко снижают стабильность и долговечность пластика [1].

К эластифицирующим модификаторам для ПВХ относятся каучуки: бутадиен-нитрильный [2], дивинил-хлорвинилиденный [3], метилвинилпиридиновый [4]; двойные каучуки: бутадиен-стирольный+бутадиен-нитрильный [2]; сополимеры акрилонитрила, бутадиена и стирола (ABC—Blendex 301, 401) или этилена, винилацетата, стереорегулярного бутадиенового каучука (Asaden NG 35A) [5], хлорированные полиолефины. В литературе [2] описывается тройная система наирит+бутадиен-нитрильный каучук+ПВХ, где ПВХ рассматривается в качестве усиливающего наполнителя вулканизата [1].

Большинство из вышеуказанных композиций представляет двухфазные системы, в которых в твердой и пластичной матрице ПВХ диспергированы мягкие и эластичные частицы каучука. При усиливающем варианте вулканизатов в мягкой и эластичной матрице каучука диспергированы твердые частицы ПВХ. В этих эластифицирующих и усиливающих вариантах системы технологически совместимы [1, 7]. Однофазность системы достигается при определенных условиях смешения, в котором решающую роль играет природа макромолекул двух полимеров. Такая однофазная система на основе ПВХ и бутадиен-нитрильного каучука с содержанием последнего 12—25% имеет оптимальный комплекс показателей, улучшенную морозостойкость и эластичность [8].

Однако для улучшения некоторых других качеств пластика (ударной вязкости, прочности на разрыв и т. д.) лучше двухфазные, технологически совместимые системы.

В настоящей работе приводятся результаты исследования новых композиций на основе ПВХ и хлоропренового каучука типа наирит марки П с меркаптановым регулятором.

Ранее проведенные dilatометрические исследования [9], а также довольно высокие эксплуатационные характеристики показали технологическую совместимость предлагаемой пары ПВХ+наирит П в неограниченных концентрациях. Этого следует ожидать, исходя из близких значений их молекулярных параметров — геометрии, дипольных моментов [10] и плотностей энергий когезий. Последняя сводится к параметру растворимости [1]. В табл. 1 приведены эти параметры для ПВХ, хлоропренового и бутадиен-нитрильного каучуков для сравнения.

Таблица 1

Параметры совместимости полимеров

Дипольный момент (II)	Хлористый этил 3-метил-3-хлорпропен	1,80—1,90 Д 1,99 Д
Параметр растворимости (I)	Поливинилхлорид	9,6 (кал/см ³) ^{0,5}
	Хлоропреновый каучук	9,42 (кал/см ³) ^{0,5}
	Бутадиен-нитрильный каучук (СКН-40)	9,9 (кал/см ³) ^{0,5}

Важную роль для получения оптимально-совместимой структуры играет также технология получения полимерной композиции. Для композиции ПВХ+каучук предпочтительно предлагается интенсивное перемешивание ПВХ выше температуры плавления (180°) [1]. Этот режим безусловно требует стабилизирующую систему для ПВХ. В качестве стабилизаторов выбран комплекс—двухосновной стеарат свинца (ДОСС) +трехосновной сульфат свинца (ТОСС)+стеарин. Исходя из того, что температура деструкции наирита П 140—146° [9], для изучения влияния высокотемпературной переработки наирита П на свойства композиции опробованы также варианты низкотемпературных переработок. С целью изучения эффектов термической и химической вулканизаций наирита П в состав введены вулканизирующие агенты и ускорительная группа для наирита П (сера+тиурам Д+дифенилгуанидин (ДФГ)+окись цинка+окись магния).

Изучен также температурный режим прессования образцов при различных температурах. Ниже приводятся рецептуры, режимы переработки и формования композиций.

Рецептура без вулканизующих агентов		Рецептура с вулканизующими агентами	
ПВХ —	100 в. ч.	ПВХ —	100 в. ч.
Наирит П —	6—100 в. ч.	Наирит П —	6—100 в. ч.
ТОСС —	3,0 в. ч. на ПВХ	ТОСС —	3,0 в. ч. на ПВХ
ДОСС —	1,5 в. ч. на ПВХ	ДОСС —	1,5 в. ч. на ПВХ
Стеарин —	1,0 в. ч. на ПВХ	Стеарин —	1,0 в. ч. на ПВХ
		Сера —	1,0 в. ч. на наирит П
		Тиурам Д —	1,0 в. ч. на наирит
		ДФГ —	1,0 в. ч. на наирит
		Окись цинка —	5,0 в. ч. на наирит
		Окись магния —	4,0 в. ч. на наирит

I режим — высокотемпературное смешение композиций на горячих вальцах при 155—160°.

II режим — смешение набухших в общем растворителе полимеров в закрытом смесителе при 80° и дальнейшая гомогенизация с испарением растворителя на горячих вальцах при 120°.

III режим — смешение набухших в общем растворителе полимеров в закрытом смесителе по второму режиму и дальнейшая гомогенизация на холодных вальцах, затем испарение растворителя на вальцах при 100°. В качестве общего растворителя выбран дихлорэтан. Переработка смесей с вулканизующими агентами проводилась только по режимам II и III для предотвращения предварительного структурирования наирита П.

Образцы пластин композиций прессовались при 120, 140, 160, 180°, давлении 150 кг/см² 30 мин. Зависимости (рис. 1) температур деструкций (1), размягчения (2) и стеклования (3) композиций (по рецепту без вулканизующих агентов) от концентрации наирита П определены дилатометрически [9]. Уменьшение температур размягчения и стеклования композиций с увеличением концентрации каучука указывает на его влияние. Для наглядности на этом же рисунке указаны температуры (точки 5,6) деструкции нестабилизированных гомополимеров ПВХ и наирита П, которые значительно ниже, чем для стабилизированных композиций (I). Некоторое увеличение удельного веса композиции с низкой концентрацией наирита П (рис. 1, кр. 4) также характерно для совместимых пластифицированных систем. Монотонный спад удельного веса композиции с увеличением концентрации каучука связан с его преобладающим влиянием (уд. вес наирита П 1,2340 г/см³).

Исследование прочностных характеристик является одним из основных критериев технологических параметров переработки пластмасс. Оценка прочностей композиций (рис. 2), переработанных по вышеуказанным режимам, показала, что оптимальными являются прессование образцов при 170—180° и высокотемпературное смешение (I).

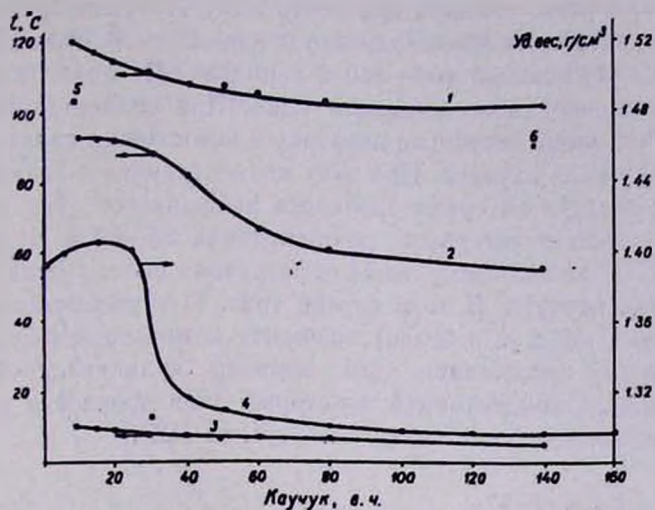


Рис. 1. Зависимость температур начала деструкции (1), размягчения (2), стеклования (3) и удельного веса (4) композиции от концентрации каучука. Точки 5 и 6 — температуры начала деструкции соответственно для ПВХ и наирита II.

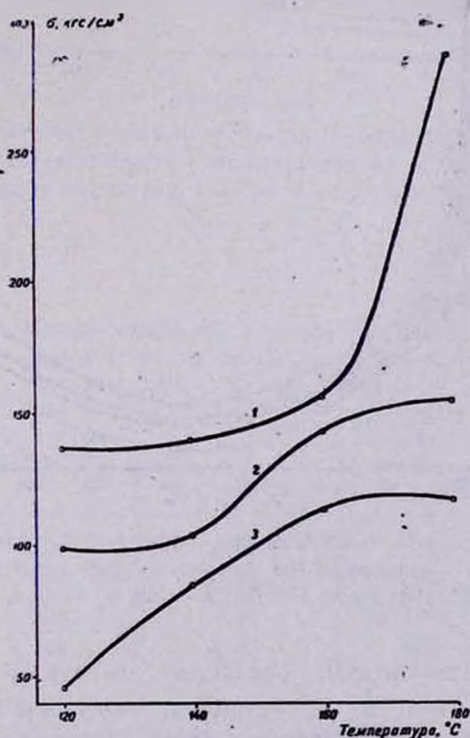


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении от различных температур прессования для композиций на основе 20 в. ч. наирита II + 100 в. ч. ПВХ, переработанных по технологическим режимам: 1—I режим, 2—II режим, 3—III режим.

Кривые рис. 3 и 4 показывают, что наирит П при концентрациях от 6 до 40—50 в. ч. резко снижает прочность ПВХ. Предполагается его пластифицирующая роль в обоих вариантах рецептур. В области минимума прочности композиций (60—100 в. ч. наирита П) предполагается механизм межпачечной пластификации ПВХ. При концентрациях наирита П 100 в. ч. и выше несущими нагрузку в композиции являются структурные образования каучука. При этих концентрациях в зависимости от режима прессования интервал прочности расширяется (рис. 4). Вулканизующие агенты в интервале концентраций 20—60 в. ч. упрочняют систему до 25%, по-видимому, из-за образования более густой пространственной сетки каучука. В этом случае (рис. 4) с увеличением концентрации каучука (80 в. ч. и более) прочность композиции менее чувствительна к режиму прессования, что вызвано вулканизацией каучука. В этом интервале концентраций некоторый спад прочности (максимум 10%), по-видимому, связан с влиянием серы на ПВХ.

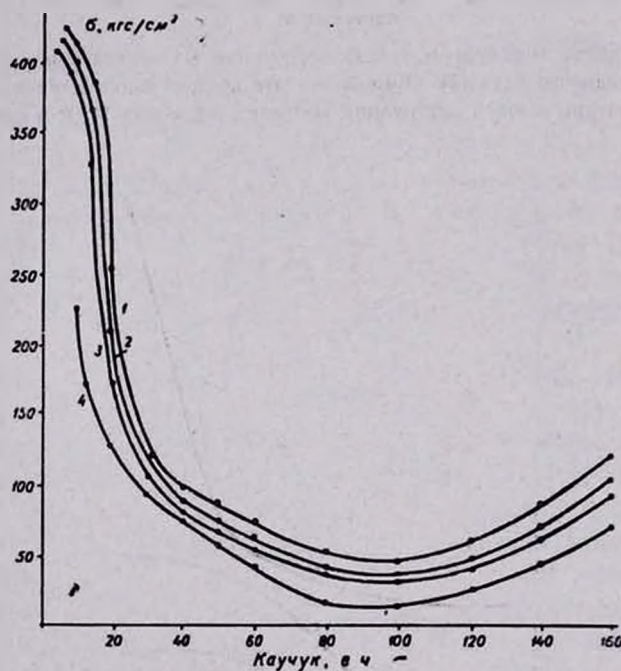


Рис. 3. Зависимость прочности при растяжении от концентрации наирита П для композиций без вулканизующих агентов, прессованных при температурах: 1 — 180, 2 — 160, 3 — 140, 4 — 120.

Приведенные результаты, связанные с термо- и химической вулканизацией каучука в композициях, подтверждается данными расчета густоты пространственной сетки (табл. 2) в зависимости от температур прессования. Расчет молекулярного веса условного сегмента макромолекулы, находящегося между предполагаемыми вулканизованными узлами, произведен по методу Шварца с набуханием образцов

в бензоле [12]. Хотя этот метод предложен для наполненных резиновых систем, однако считаем его удовлетворительным для сравнения. Из данных табл. 2 видно, что густота сетки больше при химической вулканизации и в обоих вариантах рецептур с увеличением температуры прессования сшивка системы растет.

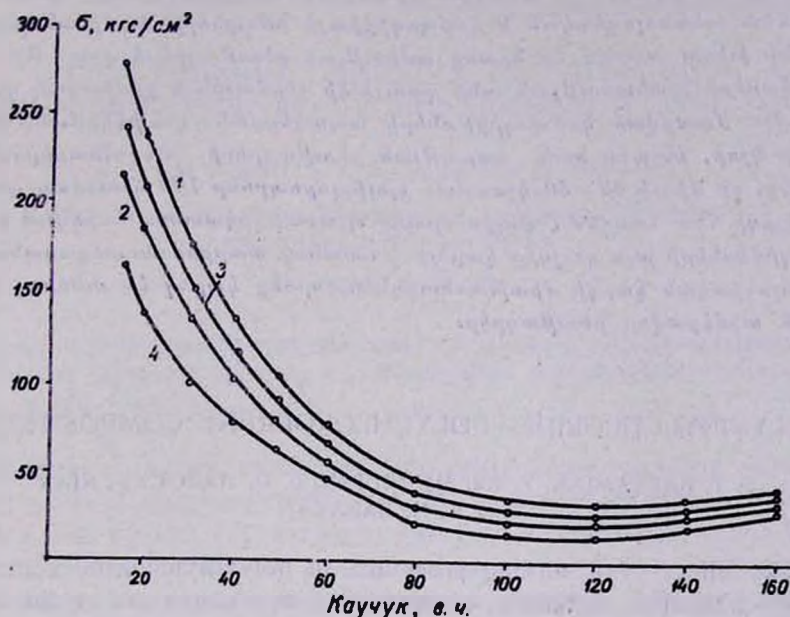


Рис. 4. Зависимость прочности при растяжении от концентрации наирита П для композиций с вулканизующими агентами, прессованных при температурах: 1 — 180, 2 — 160, 3 — 140, 4 — 120°.

Таблица 2

Молекулярный вес условного сегмента наирита П между узлами в композициях 100 в. ч. ПВХ + 60 в. ч. наирита П

Температура формования, °С	Композиция	
	без вулканизующих агентов	с вулканизующими агентами
120	2756	2882
140	2506	1504
160	1880	1253
180	1378	1253

Проведенные исследования позволяют сделать заключение о том, что на основе поливинилхлорида и наирита П можно получить композиционные пластики с жесткостью непластифицированного поливинилхлорида до мягких наиритовых резин.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՔԼՈՐԻԴ-ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՆԵՐ

Ս. Ք. ԲԱՐՍԱՄՅԱՆ, Է. Խ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ, Լ. Դ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ
և Կ. Ն. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ պոլիվինիլքլորիդի և պոլիքլորոպրենի խառնուրդի ստացման տեխնոլոգիական և կոմպոզիցիայի նմուշների մամլման ջերմաստիճանը խիստ ազդում են նրանց ամրության բնութագրերի վրա: Այս հարցում կարևոր նշանակություն ունի կառուցիկ ջերմային և քիմիական վնասվածություններ: Ստացված կոմպոզիցիաների ապակեցման, փափկեցման, տեսակարար կշռի, ինչպես նաև ամրության բնութագրերի ուսումնասիրությունը պարզեց, որ մինչև 40—50 կշռամաս պոլիքլորոպրենը 100 կշռամաս պոլիվինիլքլորիդի հետ հանդես է գալիս որպես պլաստիֆիկատոր: Պարզված է նաև, որ պոլիմերների այս զույգից կարելի է ստանալ տարբեր առաձգականության տեխնոլոգիական կարգի միախառնուրդներ, որոնք կարող են ունենալ կիրառական արժեքավոր բնութագրեր:

POLYVINYLCHLORIDE—POLYCHLOROPRENE COMPOSITIONS

S. T. BARSAMIAN, E. Kh. MURADIAN, L. D. HAROUTYUNIAN
and K. N. BABAYAN

The effect of a mixing procedure of polyvinylchloride with Nairit on glass transition, softening, destruction temperatures and on the tensile properties of the composition has been investigated in a wide concentration range.

It has been shown that this pair permits to produce plastics with different elasticity. Heat and chemical cure substantially change the tensile properties of the composition.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Шварц, Б. Н. Динзбург, Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами, Изд. «Химия», М., 1972.
2. Р. А. Резникова, А. Д. Зайончковский, С. С. Воюцкий, Колл. ж., 15, 108 (1963).
3. В. И. Алексеев, И. У. Мишустин, Колл. ж., 18, 267 (1966).
4. А. А. Берлин, А. Г. Кронман, Д. М. Яновский, В. А. Каргин, Пласт. массы, № 1, 2, 2 (1960).
5. H. M. Pottloff, Kunststoffe, 53, 703 (1966).
6. H. H. Frey, Chem. Ztg., 83, 646 (1959).
7. В. Г. Раевский, В. Б. Замыслов, Л. Ю. Златкевич, В. Е. Гуль, ВМС, 8, 1146 (1966).
8. D. W. Young, D. J. Buckley, R. Q. Newberg, Ind. Eng. Chem., 41, 401 (1949).
9. С. Т. Барсамян, К. Н. Бабаян, Пласт. массы, № 9, 54 (1974).
10. В. А. Воскресенский, Е. М. Орлова, Е. И. Абрамова, Н. С. Прохорова, Усп. хим., 50, 142 (1971).
11. О. А. Осипов, В. Н. Минкин, Справочник по диэлектрическим моментам, Изд. «Высшая школа», М., 1966, стр. 69.
12. А. Г. Шварц, Каучук и резина, № 7, 31 (1957).