

УДК 678.743.22+678.763,2;678.028.1/4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВУЛКАНИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД—ПОЛИХЛОРОПРЕНОВОЙ КОМПОЗИЦИИ

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 26 XI 1975

Изучено влияние межмолекулярной сшивки в поливинилхлорид-полихлоропреновой композиции на физико-механические и диэлектрические характеристики каучуков.

Рис. 4, библиографических ссылок 6.

Межмолекулярная сшивка-вулканизация хлоропреновых каучуков (ПХП) изучена довольно глубоко [1, 2], а поливинилхлорида (ПВХ) — сравнительно меньше [3]. Известно, что для жестких полимеров каучуки применяются в качестве нелетучих пластификаторов, а их химическая вулканизация улучшает физико-механические свойства полимерных композиций, в частности, система становится более высокоэластичной с минимальными остаточными деформациями [4].

Ниже излагается экспериментальный материал, позволяющий проследить за образованием поперечных межмолекулярных связей в ПВХ+ПХП композиции. Исследовались композиции из суспензионного ПВХ с константой Фикентчера 65 и ПХП меркаптанового регулирования с молекулярным весом $2-3 \times 10^5$ в равных весовых частях, содержащие свинцовые стабилизаторы (двухосновой стеарат свинца, трехосновой сульфат свинца) с вулканизирующими агентами для наирита (окиси цинка и магния, дифенилгуанидин, тиурам Д, сера) и без них термовулканизат).

Композиции готовили на подогретых вальцах при 160° . Расплавленный ПВХ с термостабилизаторами смешивали с 1/5 долей наирита («маточный компаунд»), затем добавляли остальную часть ПХП и вулканизирующих агентов при снижении температуры вальцов до 100° . Такая технология несколько предотвращает предварительное структурирование каучука на вальцах. Формование и вулканизацию пластин проводили на гидротрессах с регулируемым электрообогревом при давлении 150 кг/см^2 в течение 30 мин. Измерены разрывная прочность, относительное удлинение при растяжении, диэлектрические потери при частоте 1000 гц и удельное объемное электрическое сопротивление образцов по общепринятым методикам, а также рассчитана густота пространственной сетки по методу равновесного набухания в бензоле [3, 5]. Все измерения про-

ведены при нормальных условиях. Как следует из кривых рис. 1, разрывная прочность термовулканизированной композиции (кр. 1) растет закономерно с плавлением поливинилхлоридных частиц [6] и доходит до своего оптимума при 160° . Некоторая аномальная зависимость (кр. 2) химически вулканизированной композиции, как показывает сравнение с аналогичной кривой ненаполненного вулканизата наирита (кр. 3), вызвана образованием более густой пространственной сетки в каучуковой фазе в интервале $130\text{--}140^\circ$ (рис. 3). Большое различие прочностей химического вулканизата композиции по сравнению с термовулканизатом при низких температурах формования, по-видимому, вызвано отрицательным влиянием серы на ПВХ. При высоких температурах (160° и выше) упрочнение системы вызвано образованием более густой пространственной сетки вулканизата и, по-видимому, некоторым изменением морфологии межфазного слоя каучука и ПВХ. Такое предположение вытекает при рассмотрении композиции как высоконаполненного вулканизата с жестким органическим наполнителем. Разрушение проходит по межфазной границе, а разрушающая сила зависит от адгезии этих фаз. При высоких температурах с интенсификацией диффузного процесса этот граничный слой растет, что приводит к увеличению сил адгезии между фазами.

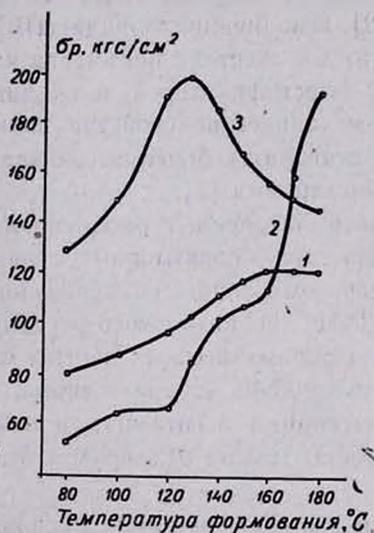


Рис. 1. Зависимость предела прочности при растяжении от температуры формования образцов: 1 — термовулканизата; 2 — композиции с вулканизующими агентами; 3 — вулканизата наирита без наполнителей.

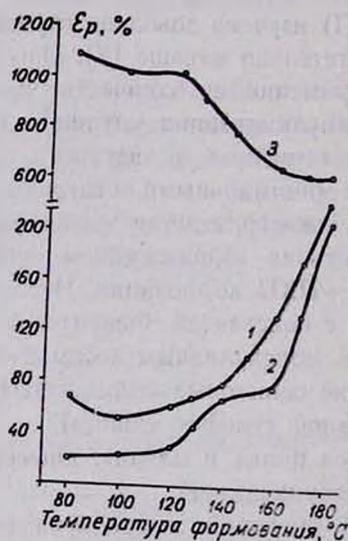


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения при растяжении от температуры формования образцов (цифры на кривых аналогичны рис. 1).

С вышеприведенными прочностными закономерностями согласуются эластические свойства композиций, приведенные на рис. 2. Здесь такая же аномалия наблюдается на кривой относительного удлинения химически вулканизированной композиции, что вызвано также активи-

защией процесса вулканизации каучука при 130—140°. Для наглядности приводится кривая ϵ_r ненаполненного вулканизата каучука (кр. 3), которая объясняет «S»-образный участок кр. 2. Из рис. 3 следует, что густота пространственной сетки резко растет в композиции с вулканизирующим агентом и устанавливается со 120° (кр. 1). Для этого варианта интересен тот факт, что пространственная сетка гуще примерно в 2 раза по сравнению с термовулканизатом (кр. 2) даже при низких температурах прессования. Представленные на рис. 3 закономерности согласуются с данными, приведенными в литературе по вулканизации наиритов [1, 2].

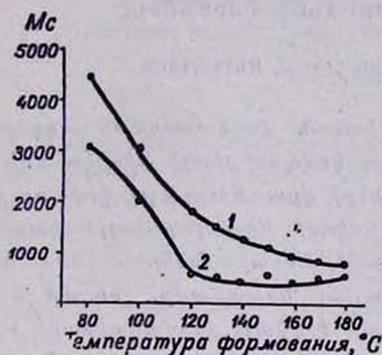


Рис. 3. Зависимость условного молекулярного веса участка цепи между узлами пространственной сетки от температуры формования образцов: 1—термовулканизата; 2— композиции с вулканизирующими агентами.

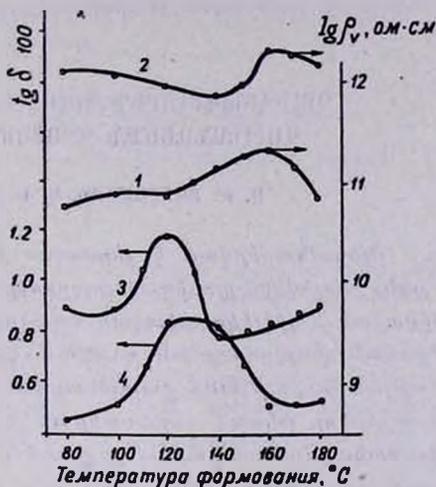


Рис. 4. Зависимость диэлектрических потерь и удельного объемного электрического сопротивления от температуры формования образцов композиций с вулканизирующими агентами (1, 3) и термовулканизата (2, 4).

Приведенные в работе данные по диэлектрическим измерениям позволяют расширить представления о подвижности полярных группировок макромолекул в композиции. Известно, что в присутствии окислов двухвалентных металлов вулканизация хлоропреновых каучуков протекает по ионному механизму с образованием ионов металлов (Zn^{2+} , Mn^{2+}) и их хлоридов ($ZnCl$, $MgCl$) [2]. С другой стороны, при взаимодействии ПВХ с серой предполагается более интенсивное расщепление с образованием гидрохлоридов [3]. Эти оба фактора приводят к увеличению электропроводности и диэлектрических потерь композиции (рис. 4). По кр. 1 и 3 видно, что ионный механизм вулканизации в композиции с вулканизирующими агентами начинает развиваться со 120° и завершается при 140°. Подвижность полярных группировок падает из-за образования густой сетки, что приводит к резкому спаду диэлектриче-

ских потерь и росту значения $\lg \rho_{\Delta}$. Широкий максимум $\lg \delta$ (кр. 4) свидетельствует о более длительном ионном механизме вулканизации в случае термовулканизата. Некоторый рост $\lg \delta$ и спад значения ρ_{Δ} выше 160° , особенно в случае химически вулканизованной композиции, вызван термодеструкцией, связанной, по-видимому, с расщеплением гидрохлоридов как из ПВХ, так и из наирита.

Таким образом, более густая пространственная сетка образуется в композиции на основе ПВХ и ПХП при наличии вулканизирующих агентов. С их участием оптимальные эластические и прочностные показатели получаются при температурах формования $160-180^{\circ}$, однако несколько ухудшаются диэлектрические свойства.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՔԼՈՐԻԴ-ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՅԻՆ ՎՈՒԿԱՆԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄԵԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Թ. ԲԱՐՍԱՄՅԱՆ, Կ. Ն. ԲԱԲԱՅԱՆ և Է. Խ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է շերմային և քիմիական վուկանացման ազդեցությունը պոլիվինիլքլորիդ-պոլիքլորոպրենային կոմպոզիցիայի ֆիզիկա-մեխանիկական և դիէլեկտրիկական հատկությունների վրա: Ցույց է տրված, որ քիմիական վուկանացման դեպքում կոմպոզիցիայի միջմոլեկուլային կարվածությունը խորությունը վուկանացման բոլոր շերմաստիճաններում ($80-180^{\circ}$) մոտ երկու անգամ գերազանցում է շերմայինի նկատմամբ, շնայած դրան վուկանացման ամրությունը զգալի մեծանում է միայն շերմաստիճանի որոշակի տիրույթում ($160-180^{\circ}$), որը բացատրվում է միախառնուրդում պոլիվինիլքլորիդի լրիվ հալումով:

INVESTIGATION OF CURE PROCESS OF POLYVINYLCHLORIDE—POLYCHLOROPRENE COMPOSITION

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

The effect of intermolecular cross-linking in polyvinylchloride—polychloroprene composition on the physical, mechanical and dielectric properties has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Блох, Органические ускорители вулканизации каучуков, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 221.
2. В. Гофман, Вулканизация и вулканизирующие агенты, пер. с нем. под ред. И. Я. Поддубного, Изд. «Химия», Л., 1968, стр. 290.
3. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 141.
4. А. Г. Шварц, Б. Н. Динзбург, Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 64.
5. А. Г. Шварц, Каучук и резина, № 7, 31 (1957).
6. С. Т. Барсамян, К. Н. Бабаян, Пласт. массы, № 9, 54 (1974).