

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНА И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

С. Т. БАРСАМЯН и Э. Х. МУРАДЯН

Научно-производственное объединение «Наприт»

Поступило 20 IX 1977

Структура полимерной композиции на основе полихлоропрена (ПХП) и поливинилхлорида (ПВХ) в термо- и химически вулканизованных вариантах, изученная методом ДТА и микроскопией, показала образование третьей диффузной фазы, за которую, по-видимому, ответственны низкомолекулярные фракции эластомера. Произведена энергетическая оценка межмолекулярного взаимодействия при одноосном растяжении в композициях с учетом интенсивности распада и количества рассматриваемых межмолекулярных связей. При этом значительное влияние оказывает сшивка эластомера, особенно при его высоких концентрациях.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 13.

Большинство композиций на основе двух и более полимерных компонентов представляют собой двухфазные системы, где в твердой и пластичной матрице диспергированы мягкие и эластичные частицы каучука, оказывающие более длительное пластифицирующее действие, или же при усиливающем варианте в мягкой и эластичной матрице диспергированы частицы термoplastа. Однофазность таких систем достигается при определенных условиях совмещения, в которых решающую роль играют как природа макромолекул двух полимеров, так и температурные режимы переработки. Здесь в основном необходима близость значений дипольных моментов мономеров, плотностей энергий когезии и геометрических факторов, что в совокупности определяет параметр растворимости. Эти данные для изученных нами полимеров (полихлоропрена и поливинилхлорида) приводятся в табл. 1, где для сравнения даны те же параметры для ряда других полимеров [1, 2]. Они для пары ПВХ—ПХП очень близки. Ближе всего к ПВХ СКН-40, что и приводит к термодинамической совместимости.

С целью изучения структурных особенностей композиций на основе ПХП и ПВХ горячевальцевым способом изготовлены смеси с содержанием свинцовых стабилизаторов для суспензионного ПВХ с константой Фикенчера 65 единиц и серных вулканизаторов для ПХП меркаптанового регулирования (средний  $M_n = 250000$ ). Изготовлены аналогичные смеси без содержания вулканизаторов (вариант термовулканизата), а также композиции с низкомолекулярным ПХП (средний  $M_n = 8000$ ). Вулканизация композиций проводилась формованием образцов при оптималь-

ной температуре  $160^{\circ}$  в течение 30 мин. Кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) снимались на дериватографе системы Паулик-Эрдей в интервале  $20-250^{\circ}$  при скорости нагрева  $2,5 \text{ град/мин}$ . Для электронной и микрофотографии использованы тонкие срезы образцов. Разрывная прочность образцов измерялась при термостатировании в интервале  $20-90^{\circ}$  и скорости растяжения  $100 \text{ мм/мин}$ .

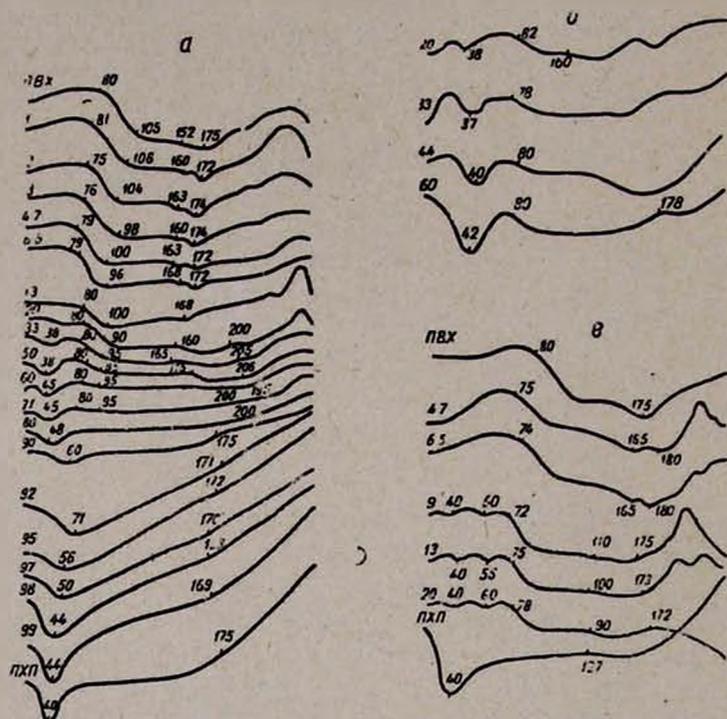


Рис. 1. Термограммы: а) термовулканизованные ( $M_v$  ПХП—250000); б) невулканизованные ( $M_v$  ПХП—250000); в) термовулканизованные ( $M_v$  ПХП—8000). Цифры на кривых слева — концентрации ПХП, %.

На термограммах композиций (рис. 1) наблюдается ряд эндо- и экзотермических тепловых эффектов, соответствующих определенным температурным превращениям, температурные интервалы которых согласуются с результатами ранее проведенных дилатометрических исследований этих же композиций [3]. На кривых для термовулканизованных композиций (рис. 1а) с концентрацией ПХП от 1 до 71% наблюдаются характерные области стеклования ПВХ с незначительным сдвигом в интервале  $81-79^{\circ}$  и области плавления кристаллов ПВХ ( $175-171^{\circ}$ ) [4] для концентраций ПХП от 1 до 6,5%. В области  $160-168^{\circ}$  наблюдается новый незначительный пик плавления для композиций с концентрацией 1—6,5% ПХП. Следует отметить, что тот же минимум наблюдается и на кривых для композиций с концентрацией 4,7 и 6,5% низкомолекулярного ПХП (рис. 1в). По-видимому, это вызвано появлением надмолекулярных образований нового типа при малых concentra-

ниях хлоропренового каучука. При средних концентрациях ПХП (33—71%) на кривых ДТА (рис. 1а) появляется область плавления надмолекулярных образований хлоропренового каучука (пики при 38—45°), обнаруженная ранее рентгенографическим методом [6] и ИК спектроскопией [7]. В этой области теплота плавления указанных образований почти не изменяется (площади пиков одинаковые [5]) с увеличением концентраций ПХП, что объясняется увеличением концентраций сшивок, затрудняющих кристаллизацию. Отсутствие же этих сшивок в невулканизированных образцах (рис. 1б) приводит к увеличению теплоты плавления надмолекулярных образований ПХП с увеличением его концентраций (20—60%) примерно по закону геометрической прогрессии. Далее для термовулканизированных образцов с концентрацией ПХП 80% и выше на кривых ДТА (рис. 1а) исчезают области плавления ПХП и появляется новый эндотермический пик, по-видимому, связанный с образованием однофазной системы [4]. В пользу данного предположения свидетельствует факт смещения температуры плавления этой фазы в сторону высоких температур с увеличением концентрации ПВХ.

При исследовании влияния молекулярного веса ПХП на структуру было замечено (рис. 1в) смещение температуры стеклования ПВХ на 5—7° по сравнению с высокомолекулярным ПХП в композициях с концентрацией 4,7—20% ПХП (рис. 1а), что свидетельствует о лучшей пластификации ПВХ низкомолекулярным хлоропреновым каучуком. На этих кривых при концентрациях 9, 13 и 20% ПХП (рис. 1в), в отличие от композиций с такой же концентрацией высокомолекулярного ПХП, появляются области плавления кристаллов (пики при 40°) низкомолекулярного каучука, что объясняется его большей способностью к кристаллизации [7]. На них, кроме превращений, характерных для ПВХ и низкомолекулярного ПХП, появляется область эндотермического эффекта плавления при 50—60°, отсутствующая у исходных полимеров и свидетельствующая о появлении новой, третьей фазы [4]. Температура плавления новой фазы с увеличением концентрации низкомолекулярного ПХП смещается в сторону высоких температур, по-видимому, из-за усовершенствования надмолекулярной структуры.

Вышеуказанные сдвиги температур плавления ПХП, стеклования ПВХ и расширения области плавления композиции подтверждаются dilatометрическими кривыми, изученными ранее [3]. Микрофотографический анализ подтверждает образование промежуточного, диффузного слоя (третьей фазы, наблюдаемой на кривых ДТА) на границе раздела двух фаз (ПВХ и ПХП) в образцах (рис. 2а, б). Это видно на рисунках в виде размытого перехода от темного фона (ПВХ) к светлому (ПХП).

Электроннография дает характерную картину композиций, в которых с увеличением содержания ПХП плотность кристаллов ПВХ (темные пятна) падает, однако при низких концентрациях их размеры не меняются (рис. 2в, г, д). При концентрации ПВХ 50% наблюдаются отдельные скопления кристаллов ПВХ в общей матрице каучука. Для наглядности

представлены микрофотографии для чистых гомополимеров (рис. 2е, ж), на которых хорошо видны кристаллы ПХП и ПВХ, соответственно.

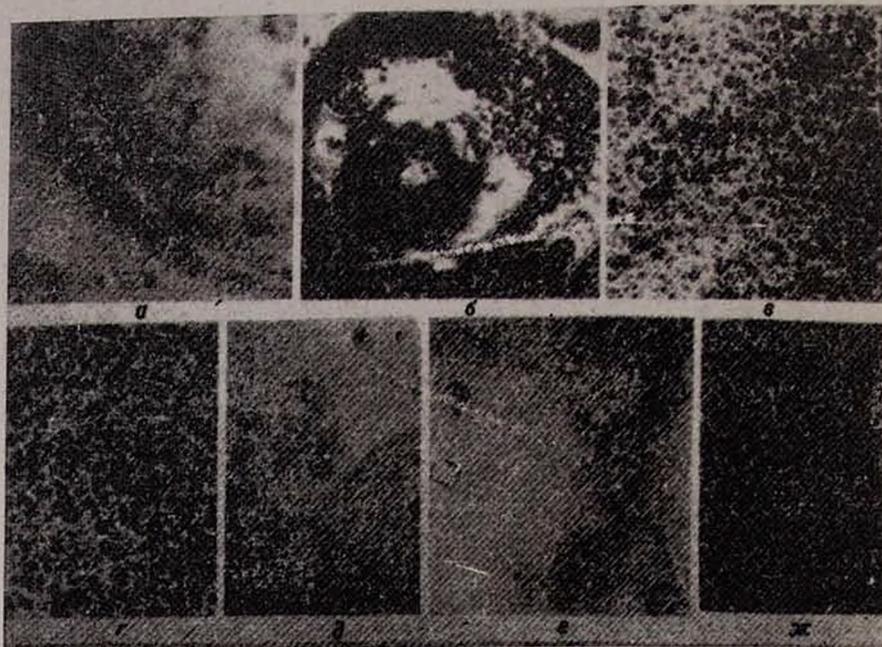


Рис. 2. Микрофотографии композиций с содержанием ПХП в смеси 20% (а), 30% (б). Увеличение в 440<sup>10</sup>. Электронная микрофотография ПХП (е), ПВХ (ж) и композиций на их основе с ПХП 10% (в), 20% (г), 50% (д).

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными сведениями относительно двухфазных структур с промежуточным диффузным слоем, т. е. третьей фазой [4, 8]. Как результаты по низкомолекулярному ПХП, так и другие работы [9] по олигомерным пластификаторам наводят на мысль о несовместимости высокомолекулярных соединений в 99 случаях из 100. Безусловно, различие в гибкости цепей эластомера и жесткого полимера в первоначально «однофазной» системе за время, соизмеримое с временем релаксации компонентов, может привести к разделению фаз. Это не исключает получения гомогенно-пластифицированных, устойчивых в период эксплуатации систем. Известные же случаи частично-совместимых полимеров, по-видимому, нужно приписать к низкомолекулярным фракциям полимерных компонентов, механизмы которых вполне объяснимы при помощи закономерностей пластификации или растворения полимеров в низкомолекулярных жидкостях. Возможность химической сшивки в структуре эластомера придает композиционному пластикату ряд ценных свойств: высокую прочность и эластичность, минимальную текучесть, высокую эксплуатационную стабильность и др. Полученные результаты, изображенные на рис. 3а, б, показывают неэкспоненциальное уменьшение прочности термо- и хи-

мически вулканизованных (серный вулканизат) полимерных композиций на основе ПВХ и ПХП с увеличением времени испытания образцов и температуры, в отличие от полимеров непластифицированных, или пластифицированных низкомолекулярными пластификаторами, где спад носит экспоненциальный характер [12], связанный со значительным уменьшением межмолекулярного взаимодействия. В области температур выше  $60^\circ$  нагрев уже тем меньше сказывается на прочности, чем больше каучука в композиции и еще меньше при наличии вулканизирующих агентов. Здесь сказывается превалирование эффекта сшивок, которые в области  $60\text{--}90^\circ$  не нарушаются. Густота этой сетки рассчитана по методу равновесного набухания композиций в бензоле [10, 11]. По кривым зависимости молекулярного веса условного сегмента между узлами сетки от температуры формования образцов композиций (рис. 4) видно, что химическая вулканизация вдвое увеличивает число сшивок по сравнению с термовулканизацией.

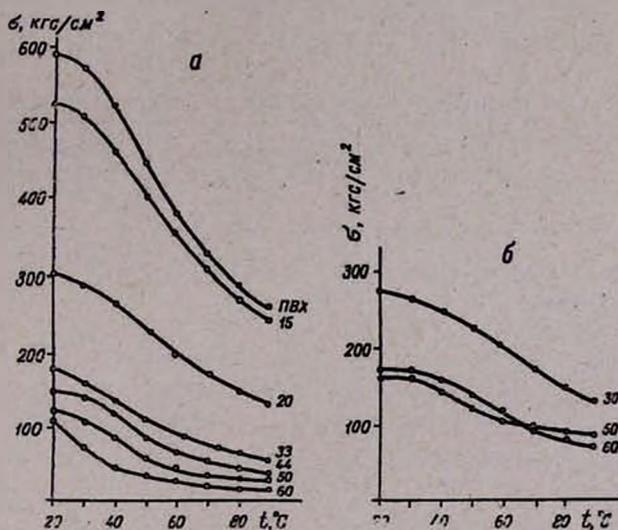


Рис. 3. Зависимость прочности композиций на основе ПВХ и ПХП от температуры при одноосном растяжении термовулканизованных (а) и химически вулканизованных (б) образцов.

Изменения межмолекулярных взаимодействий, вызванных нагревом, пластификацией или сшивкой в первом приближении [12] оценены уравнением типа уравнения Аррениуса

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{U/RT}$$

где  $\sigma$  — разрывная прочность,  $\text{kg}/\text{cm}^2$ ;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $\sigma_0$  — константа.

В рамках данной работы, не претендуя на более глубокий анализ значения  $U$  и считаясь с мнением авторов [13], мы полагаем, что вели-

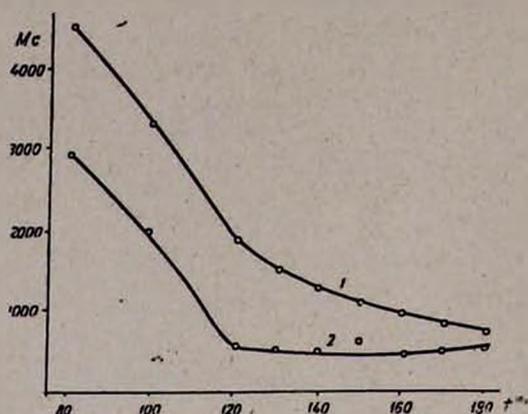


Рис. 4. Зависимость молекулярной массы условного сегмента между узлами сетки от температуры формования термовулканизованного (1) и химически вулканизованного (2) образцов композиций с содержанием 50% ПХП.

Таблица 1

Константы полимеров, характеризующие их совместимость

Наименование веществ	Дипольный момент [1], (Д)	Мольный объем, см <sup>3</sup> /мо.ль	Параметр растворимости [2], (кал/см <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>
Хлористый этил	1,80—1,90	70,1	—
2-Метил-3-хлорпропен	1,85	—	—
Хлоропрен	—	92,3	—
ПВХ	—	—	9,6
ПХП	—	—	9,4
Полиметилметакрилат	—	—	9,3
Полиакрилонитрил	—	—	12,8
Полистирол	—	—	9,1
Бутадиен-стирольный каучук	—	—	8,4
Бутадиен-нитрильный каучук	—	—	9,6
Полиэтилен	—	—	8,1

чина  $U$  оценивает энергию межмолекулярных взаимодействий, учитывая при этом интенсивность распада и количество рассматриваемых межмолекулярных связей, участвующих в мольном объеме системы в процессе разрыва при растяжении образцов композиций. Естественно, энергия активации для рассматриваемых композиций будет зависеть от температуры и по кривым (рис. 3а, б) ее условно можно разделить на три области. Представляет интерес значение  $U$  в средней температурной области, где, как предполагалось, изменение прочности связано с характером изменения межмолекулярных взаимодействий. Из этих значений (табл. 2) для термовулканизованных систем следует, что ПХП в

количествах до 30—35% придает ПВХ пластифицирующий эффект. При более высоком содержании каучука в композициях превалирует вулканизующий эффект, поскольку энергия активации возрастает, стремясь к значению для ПХП—вулканизата [13]. Последний вывод подтверждается данными для химически вулканизованных композиций, значения энергий активации которых выше соответствующих значений для термовулканизованных систем.

Таблица 2  
Значения константы  $U$  для композиций,  
ккал/моль

Количество ПХП в в. ч. на 100 в. ч. ПВХ	Термовулканизованные	Химически вулканизованные
ПВХ	3,83	—
15	3,36	—
25	3,24	—
50	3,13	3,52
80	3,84	—
100	5,10	6,25
150	7,65	8,92
ПВХ*	—	13,0

\* Скорость растяжения 10 мм/мин [13].

Таким образом, смесь жесткого полимера (ПВХ) с эластомером (ПХП) трехфазна, где за образование третьей диффузной фазы, по-видимому, ответственны низкомолекулярные фракции эластомера. На прочностные характеристики композиций значительное влияние оказывает сшивка эластомера, особенно при его высоких концентрациях.

### ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆՈՎ ԵՎ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՔԼՈՐԻԴՈՎ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՆԵՐԻ ՍՏՐՈՒԿՏՈՒՐԱՅԻՆ ԱՌԱՆՁՆԱԶԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ս. Բ. ԲԱՐՍԱՄՅԱՆ Ե Է. Խ. ՄՈՒՐԱԳՅԱՆ

Աշխատանքում ուսումնասիրված են պոլիքլորոպրենով (ՊՔՊ) և պոլիվինիլքլորիդով (ՊՎՔ) կոմպոզիցիաների շերմային և քիմիական վուլկանիզացված տարատեսակների ստրուկտուրային առանձնահատկությունները: Պարզվել է, որ ՊՎՔ-ի խառնուրդը ՊՔՊ-ի հետ եռաֆազ է, որտեղ երրորդ դիֆուզիոն ֆազի առաջացման պատճառը էլաստոմերի (ՊՔՊ) ցածրամոլեկուլային ֆրակցիան է: Ձգման պրոցեսի ակտիվացման էներգիայի միջոցով գնահատվել է կոմպոզիցիաներում միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները: Արդյունքները հաստատվել են նշված կոմպոզիցիաների դիլատոմետրիկ, դիֆերենցիալ-թերմիկ, միկրոնկարահանման և ամրության հետազոտություններով:

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF POLYCHLOROPRENE  
AND POLYVINYL CHLORIDE COMPOSITION

S. T. BARSAMIAN and E. Kh. MURADIAN

Structural characteristics of polychloroprene and polyvinyl chloride compositions in thermally and chemically cured varieties have been studied.

The mixture of the rigid PVC polymer a PCP elastomer was three-phased, where the low molecular fractions of the elastomer seem to be responsible for the formation of the third diffusion phase.

Intermolecular interactions in the compositions have been evaluated by means of the activation energy of the extension process taking into account the bond degradation intensity and its quantity. In this case the elastomer crosslinkage is of considerable importance particularly at high concentrations.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Осипов, В. И. Минкин, Справочник по дипольным моментам, Изд. «Высшая школа», 1965.
2. А. Г. Шварц, Б. Н. Динзбург, Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 217.
3. С. Т. Барсамян, К. Н. Бабаян, Пласт. массы, № 9, 64 (1974).
4. Ю. А. Оганесов, В. С. Осипчик, Х. Г. Миндиаров, В. Г. Раевский, С. С. Воюцкий, Высокомолекул. соед., 11А, 896 (1969).
5. Ю. Г. Оганесов, В. Н. Кулезнев, С. С. Воюцкий, Высокомолекул. соед. 12, 691 (1970).
6. Н. М. Кочарян, Ю. А. Рапаян, П. А. Безирганян, Высокомолекул. соед. 9А, 545 (1967).
7. К. А. Ордуханян, Р. В. Багдасарян, В. Д. Токоян, Арм. хим., 27, 171 (1974).
8. В. Н. Кулезнев, Состояние теории совместимости полимеров, в кн. «Многокомпонентные полимерные системы», под ред. Р. Ф. Голда, Изд. «Химия», М., 1974, стр. 10.
9. К. Тиниус, Пластификаторы, под ред. Е. Б. Тросгянской, Изд. «Химия», М.—Л., 1964, стр. 118.
10. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеев, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 141.
11. А. Г. Шварц, Каучук и резина, № 7, 31 (1957).
12. В. Е. Гуль, Структура и прочность полимеров, Изд. «Химия», М., 1971, стр. 214.
13. Б. А. Догадкин, Д. М. Сандомирский, Колл. ж., 13, 267 (1951).