

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 678.743.22+678.046+620.172.24

ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА, НАПОЛНЕННОГО МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕЛОМ

С. М. АЙРАПЕТЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 XII 2003

Исследованы деформационно-прочностные свойства композитов на основе пластифицированного поливинилхлорида, наполненного мелом, обработанным латексами поливинилацетата и сополимера винилацетат-кртоновая кислота, а также для сравнения необработанным мелом. Показано, что модификация мела карбоксилатным сополимером, несмотря на несовместимость модификатора и матричного полимера, приводит к наибольшему усилению адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз, что позволяет в некотором пределе степеней наполнения получать композиты, сравнимые по прочностным показателям с материалами, наполненными необработанным мелом. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что при малых удлинениях свойства композитов в значительной мере определяются адгезионным взаимодействием на границе раздела фаз, а при более высоких степенях растяжения основным фактором становится отслоение поливинилхлорида от частиц наполнителя.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 7.

Обработка дисперсных наполнителей латексами полимеров открывает широкие возможности для получения модифицированных наполнителей с самыми различными по химической природе покрытиями [1-3]. Модифицированные таким образом наполнители можно вводить в полимерную матрицу как методом полимеризационного наполнения [4], так и традиционным путем механического смешения. Наполняемый полимер при этом может быть идентичным полимерному модификатору либо другим, что позволит получать композиты с различной гаммой свойств.

В данной работе исследована возможность наполнения пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ) мелом, модифицированным латексами

гомополимера винилацетата (ВА) или его сополимера (СПЛ) с кротоновой кислотой (КК).

Целью данного исследования было выяснение возможности использования наполнителей, обработанных полимерами несовместимыми с матричным, т. е. определение границ применения такого рода наполнителей.

Экспериментальная часть

Синтез латексов поливинилацетата (ПВА) и СПЛ ВА с КК (содержание кислоты – 1 мол. %) осуществляли по методике, описанной в [5]. Модификацию природного, обогащенного мела осуществляли путем добавления латекса к интенсивно перемешиваемой водной суспензии наполнителя при комнатной температуре. Необработанный и модифицированный мел (степень модификации 10 масс. %) совмещали с ПВХ марки И-40-13 на смесительных вальцах при 130°C. Материалы прессовали при 160°C и давлении 15 МПа. Разрушающее напряжение при разрыве (σ_p), предел текучести (σ_T), относительное удлинение при пределе текучести (ϵ_T) и разрыве (ϵ_p), а также начальный модуль упругости при растяжении (Е) определяли по диаграммам растяжения, на разрывной машине фирмы JJ Instruments при скорости деформации 50 мм/мин.

Таким образом, получены три типа композитов на основе пластифицированного ПВХ, наполненные необработанным мелом (композит-1), мелом, модифицированным ПВА (композит-2) и СПЛ (композит-3).

Результаты и их обсуждение

Зависимости относительного модуля упругости от объемной степени наполнения (рис. 1) свидетельствуют о том, что максимальными значениями Е обладают композиты, наполненные мелом, модифицированным СПЛ, а наименьшими – материалы на основе необработанного наполнителя. Причем данная зависимость для композита, наполненного модифицированным ПВА мелом, практически совпадает с теоретической кривой, рассчитанной по уравнению Гута-Смолвуда [6], предсказывающего умеренное возрастание модуля при введении неусиливающих наполнителей в эластичную матрицу:

$$E_k/E_n = 1 + 2,5\varphi + 14,1\varphi^2,$$

где E_k/E_n – относительный модуль (E_k и E_n – модули упругости композита и ненаполненного матричного полимера, соответственно), φ – объемная доля наполнителя.

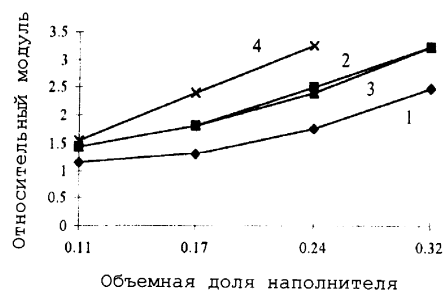


Рис. 1. Зависимости относительного модуля упругости композитов от объемной доли наполнителя. Композиты на основе: необработанного мела (1); мела, модифицированного латексом ПВА (2); теоретическая кривая, рассчитанная по уравнению Гута-Смолвуда (3); мела, модифицированного латексом СПЛ (4).

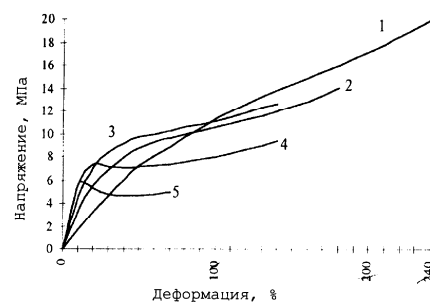


Рис. 2. Диаграммы деформация-напряжение ПВХ (1) и композитов на основе мела, модифицированного латексом СПЛ при объемных долях наполнителя: 0,11 (2); 0,17 (3); 0,24 (4); 0,32 (5).

Очевидно, применение карбоксилатного модификатора приводит к усилению адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз, возможно, за счет химического взаимодействия кислотных групп СПЛ с мелом.

На рис. 2 представлены диаграммы напряжение-деформация при растяжении ПВХ и материалов на основе модифицированного СПЛ мела, которые по своему характеру идентичны аналогичным зависимостям для двух других типов композитов. Увеличение объемной доли наполнителя в композите до 0,24 и выше приводит к появлению предела текучести, что связано с отслаиванием полимера от частиц наполнителя за счет разрушения адгезионных связей на границе раздела фаз и образованием микротрещин [7]. Этот процесс имеет место и при более низких степенях наполнения, однако с увеличением последней он проявляется четче. Предел текучести для всех видов композитов практически один и тот же (табл.), хотя казалось, что у материалов на основе модифицированного мела (особенно в случае сополимерного модификатора) этот показатель должен быть выше. Однако электронно-микроскопические снимки модифицированных наполнителей свидетельствуют о том, что полимерный модификатор не образует сплошного покрытия на меле [5], т. е. часть его контактирует непосредственно с ПВХ. И если при малых удлинениях, т. е. в тех областях деформации, где определяется E , и когда практически не имеет место отслоение полимерной матрицы, значительным является вклад адгезионного взаимодействия полимерного модификатора с мелом, то при более высоких степенях растяжения основным определяющим фактором, ответственным за появление предела текучести, становится отслоение ПВХ от частиц наполнителя.

Деформационно-прочностные свойства ПВХ и композитов на его основе

Образец	Объемная доля наполнителя	E , МПа	σ_t , МПа	ε_t , %	σ_p , МПа	ε_p , %
ПВХ	0	27,5	—	—	20,0	240
Композит-1	0,11	32,0	—	—	15,3	238
	0,17	35,9	—	—	13,2	232
	0,24	48,7	6,1	32	10,5	210
	0,32	68,6	6,5	20	8,1	169
Композит-2	0,11	39,4	—	—	14,5	205
	0,17	50,0	—	—	11,0	194
	0,24	71,4	6,1	20	7,8	146
	0,32	88,7	6,2	14	5,5	114
Композит-3	0,11	43,0	—	—	14,5	187
	0,17	66,2	—	—	13,0	146
	0,24	90,0	7,3	20	9,4	140
	0,32	94,3	6,3	14	5,0	71

Причем это отслоение должно проявляться приблизительно при одних и тех же напряжениях, при условии примерного равенства параметров структурной организации композитов, в частности, пределов размеров агломератов частиц наполнителя, что, по-видимому, имеет место, т. к. начальные дисперсные составы модифицированного и необработанного мела довольно близки [5].

Уменьшение σ_p и ε_p материалов, наполненных модифицированным мелом, по сравнению с композитами ПВХ-необработанный мел, обусловлены, по-видимому, несовместимостью полимеров матрицы и модификатора (табл.), приводящему к ухудшению структурной однородности полимерных прослоек между частицами наполнителя, особенно по мере увеличения степени наполнения.

Совокупность полученных данных дает возможность предположить, что модификация мела латексом карбоксилатного СПЛ, несмотря на несплошное покрытие поверхности частиц наполнителя и несовместимость с ПВХ, все-таки приводит к увеличению эффективности передачи нагрузки на наполнитель, чем и объясняется повышение σ_p (при объемных долях наполнителя 0,17 и 0,24) и уменьшение ε_p по сравнению с композитами на основе мела с гомополимерным покрытием и, что позволяет в некотором пределе степеней наполнения получать материалы, близкие по своим прочностным характеристикам к композициям ПВХ-необработанный мел.

По всей вероятности, введение в композиты, наполненные модифицированным мелом, добавок, обладающих частичной совместимостью как с полимерным модификатором, так и с матрицей, позволит улучшить прочностные показатели соответствующих материалов.

ՁԵՎԱԾՈՒՎԱԾ ԿԱՎՃՈՎ ԼՅՈՆՎԱԾ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՔԼՈՐԻԴԻ ԴԵՖՈՐՄԱՑԻՈՆ-ԱՄՐԱՅԻՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ստացվել են երեք տիպի կոմպոզիտներ պլաստիֆիկացված պոլիվինիլքլորիդի (ՊՎԲ) հիման վրա՝ լցոնված չմշակված, պոլիվինիլացետատի և վինիլացետատ-կրոտոնաթթու համապոլիմերների լատեքսներով ձևափոխված կավիճներով և ուսումնասիրվել են նրանց մեխանիկական հատկությունները: Ցույց է տրվել, որ համապոլիմերային ձևափոխիչի օգտագործումը առավելագույնս է նպաստում ադիզիվային փոխադեցության աճին միջֆազային սահմանի վրա, որը և թույլ է տալիս լցոնման որոշ սահմաններում ստանալ նյութեր, որոնք իրենց ամրությամբ մոտ են ՊՎԲ-չմշակված կավիճ կոմպոզիտներին: Ստացված արդյունքները թույլ են տալիս եզրակացնելու, որ փոքր դեֆորմացիաների տիրույթում կոմպոզիտների հատկությունները պայմանավորված են հիմնականում միջֆազային ադիզիվայով, իսկ մեծ դեֆորմացիաների դեպքում հիմնական գործոն է դառնում ՊՎԲ-ի շերտերի տարանջատումը կավճի մասնիկների մակերեսից:

STRESS-STRAIN PROPERTIES OF POLYVINYL CHLORIDE FILLED WITH MODIFIED CHALK

S. M. HAYRAPETYAN

The comparative mechanical characteristics for polyvinyl chloride filled with untreated chalk, the chalk coated by polyvinyl acetate and vinyl acetate-crotonic acid copolymer have been investigated. The chalk surface treatment with modifiers, especially, with carboxylated copolymer in spite of their incompatibility with polyvinyl chloride (PVC) leads to interfacial adhesion enhancement. In the range of small elongation, where the exfoliation of polymer layers from the filler surface practically does not take place, the composite properties are conditioned, on the whole, by the interfacial adhesion. At further elongation the basic factor responsible for yield point appearance is the PVC layers exfoliation from the chalk particles surface. The increased interfacial adhesion due to application of the copolymeric modifier permits to get materials having the strength close to the composites filled with uncoated chalk.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Асеева Г.К., Риснина М.А., Бунаков А.М., Майзелис Б.А. // Каучук и резина, 1986, №9, с.16.
- [2] Айвазян Г.Б., Айрапетян С.М., Исабекян С.Е., Акопян Л.А. // ДАН Арм.ССР, 1987, т.85, №5, с.212.
- [3] Даниелян А.В., Айрапетян С.М., Исабекян С.Е., Израелян В.Р., Акопян Л.А., Мацоян С.Г. // Пласт. массы, 1986, №6, с.757.
- [4] Айрапетян С.М., Айвазян Г.Б., Акопян Л.А., Мацоян С.Г. // Арм. хим. ж., 1985, т.38, №12, с.757.
- [5] Айрапетян С.М., Покрикян Г.В., Бадалян А.К., Исабекян С.Е., Израелян В.Р., Акопян Л.А. // Арм. хим. ж., 1989, т.42, №6, с.392.
- [6] Guth E. // J. Appl. Phys., 1944, v.15, p.758.
- [7] Nielsen L. // J. Composite Mater., 1967, v.1, p.100.