



УДК 541.64

Р.К. Низамов, Э.И. Нагуманова, Л.А. Абдрахманова, В.Г. Хозин

## ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТАМИ

Еще в 50-е годы прошлого столетия появились попытки улучшения прочностных свойств жесткоцепных полимеров (а именно, увеличения ударной прочности) путем введения в их состав каучуков.

Ударную прочность жесткого поливинилхлорида (ПВХ) сравнительно легко повысить, например, путем механического смешения в соответствующих условиях с эластомерами, такими, как сополимер метилметакрилата с бутадиеном и стиролом (МБС), сополимер акрилонитрила с бутадиеном и стиролом (АБС). Такие системы сейчас широко применяются в рецептурах профильно-погонажных изделий из жесткого ПВХ. Для увеличения ударной прочности пластиков добавляют также двойные сополимеры этилена с пропиленом или тройные сополимеры этилена с пропиленом и каким-либо ненасыщенным диеном, например, дициклопентадиеном (СКЭП и СКЭПТ). Эти марки сополимеров способствуют улучшению морозостойкости и эластичности материалов, однако, ведут к снижению их теплостойкости и твердости. Выгодным сочетанием высокой прочности с высокой эластичностью в широком интервале температур отличается полиэтилен. Однако, будучи неполярным полимером, он практически несовместим с ПВХ как на термодинамическом, так и эксплуатационном уровне. Удовлетворительного смешения компонентов достичь практически не удается.

При эластификации пластифицированных систем возникают проблемы, связанные с совместимостью многокомпонентной системы, где присутствуют как молекулярный пластификатор, так и структурный. Но присутствие молекулярного пластификатора, со своей стороны, способствует облегчению образования межфазных слоев на границе полимер-эластификатор (а в присутствии наполнителя - на границе полимер-наполнитель-эластификатор). Исследование реологических свойств пластифицированных диоктилфталатом полимер-каучуковых систем показало, что эффективная вязкость расплавов существенно снижается. Однако это касается, в основном, композиций, содержащих полярные каучуки [1]. Изопреновый каучук, например, являясь практически аналогом натурального каучука, характеризуется наиболее высокой эластичностью, высокой химической стойкостью. Введение неполярного изопренового каучука СКИ в состав

пластифицированного ПВХ оказалось неэффективным. При введении каучука СКИ-3 обнаружено резкое ухудшение деформационно-прочностных и других свойств пластифицированного ПВХ, в частности, снижение термостабильности и повышение водопоглощения.

В данной работе эффективная модификация пластифицированного ПВХ достигнута использованием смесевых термоэластопластов (ТЭП). ТЭП - это материалы, которые могут перерабатываться как термопласты при повышенных температурах, но обладают свойствами эластомеров при температурах эксплуатации. Термоэластопласты, получаемые смешением полимеров, представляют собой композиции на основе жесткого пластика и эластичного полимера, который сам по себе не обладает свойствами термоэластопласта.

Для модификации пластифицированного ПВХ были использованы смесевые термоэластопласты на основе полиэтилена высокого давления, изопренового каучука и тройного сополимера этилена, пропилена и дициклопентадиена при различных соотношениях компонентов.

На первом этапе исследований проанализирована совместимость смесевых термоэластопластов трех марок с молотым кварцевым песком. Все термоэластопласты (ТЭП) получены при содержании 30 масс.ч. ПЭВД. ТЭП-1 содержит 70 масс.ч. СКЭПТ, ТЭП-2 включает 70 масс.ч. каучука СКИ, а ТЭП-3 является тройной смесью, в которой в равном соотношении содержатся СКЭПТ и СКИ. Ранние работы, проведенные на нашей кафедре по изучению возможности наполнения ТЭП типа СКЭПТ:ПЭВД, СКИ:ПЭВД кварцевым песком и мелом, показали, что в условиях смешения на вальцах мел не совмещается с указанными ТЭП. Поэтому для наполнения нами взят молотый кварцевый песок, который также широко используется в качестве наполнителей ПВХ-композиций. Совмещение ТЭП с наполнителем осуществлялось на фрикционных вальцах при  $T=140-160^{\circ}\text{C}$ . Содержание наполнителей изменялось от 0 до 50 масс. ч. на 100 масс.ч. ТЭП.

Известно [2], что ТЭП хорошо совмещаются с наполнителями. При этом прочностные свойства ТЭП могут ухудшаться, и чем ниже активность наполнителя, тем в большей степени. Наоборот, чем выше активность наполнителя, тем ниже относительное удлинение. Сказанное относилось, в частности, к



дивинилстирольным ТЭП, наполненным мелом.

В изученных композициях, независимо от типа ТЭП, прочность при разрыве с увеличением количества наполнителя снижается. Следует заметить, что начальные значения прочности различных ТЭП располагаются в последовательности: ТЭП-1 > ТЭП-2 > ТЭП-3. Трехкомпонентный ТЭП-3 отличается самой низкой начальной прочностью, но, в то же время, меньшим относительным ее снижением при наполнении.

В противоположность прочности, относительное удлинение пленок ТЭП при наполнении изменяется не столь однозначно (рис. 1).

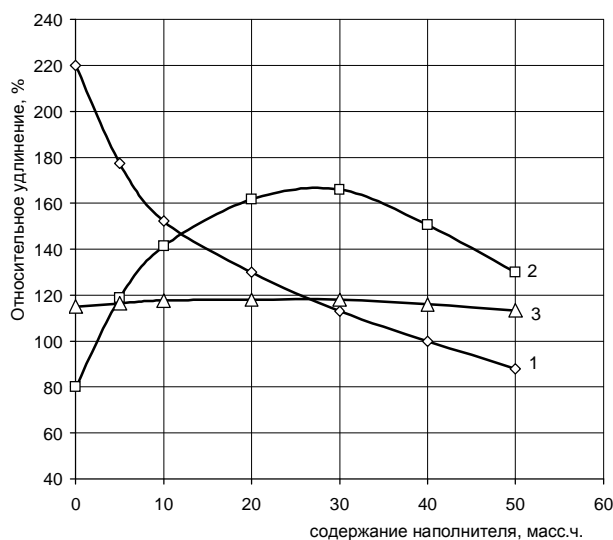


Рис. 1. Относительное удлинение при разрыве образцов ТЭП, наполненных молотым кварцевым песком:  
 1 - ТЭП-1 (70 СКЭПТ : 30 ПЭВД);  
 2 - ТЭП-2 (70 СКИ : 30 ПЭВД);  
 3 - ТЭП-3 (35 СКЭПТ : 35 СКИ : 30 ПЭВД)

Наиболее интересным представляется факт увеличения относительного удлинения при наполнении ТЭП-2 молотым кварцевым песком в количествах до 20–30 масс.ч. на 100 масс. ч. ТЭП-2.

Если снижение относительного удлинения при наполнении полимеров и их смесей тонкодисперсными наполнителями со средними размерами частиц 1 - 10 мкм является вполне закономерным и объясняется уменьшением межмолекулярного взаимодействия в самом полимере вследствие влияния поверхности наполнителя, то в случае наполнения ТЭП-2, представляющего смесь изопренового каучука и полиэтилена высокого давления, очевидно, сказывается особенность СКИ легко разрушить при механическом воздействии, особенно при температурах выше 70°C. Начальная молекулярная масса СКИ при переработке на вальцах T= 140–150°C может значительно снижаться. Вероятно, при наполнении дисперсными наполнителями процесс механодеструкции СКИ развивается в большей

степени, что приводит к повышению эластичности пленок при растяжении в области относительно небольших количеств молотого кварцевого песка (до 30 масс. ч.). Далее на способность к удлинению ТЭП-2 в большей степени начинает влиять увеличение общей поверхности наполнителя, возможность его агрегации, что приводит к снижению относительного удлинения.

При наполнении ТЭП-3, представляющего смесь СКИ, СКЭПТ и ПЭВД, описанный выше эффект не проявляется (относительное удлинение практически не изменяется при всех изученных концентрациях наполнителя). Вероятно, при введении наполнителя конкурентно начинают работать два фактора: механодеструкция СКИ, приводящая к росту эластичности ТЭП-3 при наполнении, и, наоборот, ухудшение деформируемости вследствие введения неактивного наполнителя.

Все изученные ТЭП характеризуются довольно большой текучестью расплава (при температуре 180°C) (рис.2). По этому показателю ТЭПы можно расположить в ряд – ТЭП-2 > ТЭП-3 > ТЭП-1. В области содержаний наполнителей 5–10 масс. ч. на 100 масс.ч. ТЭП имеет место экстремальное увеличение ПТР, наиболее ярко проявляющееся в случае ТЭП-2 и практически не наблюдаемое в ТЭП-1. Этот эффект хорошо объясняется с позиции сделанных выше предположений об интенсификации процессов механодеструкции СКИ в составе ТЭП при введении наполнителя.

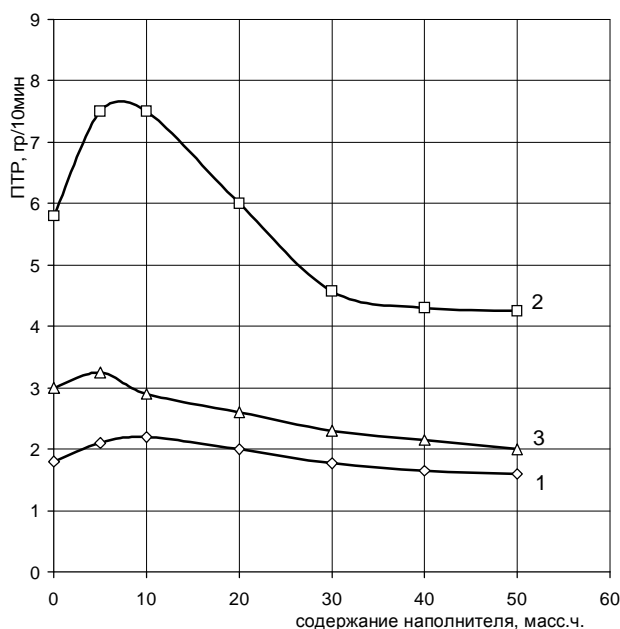


Рис.2. Показатель текучести расплава ТЭП, наполненных молотым кварцевым песком:  
 1 - ТЭП-1 (70 СКЭПТ : 30 ПЭВД);  
 2 - ТЭП-2 (70 СКИ : 30 ПЭВД);  
 3 - ТЭП-3 (35 СКЭПТ : 35 СКИ : 30 ПЭВД)

Анализируя приведенные выше данные, можно заключить, что наиболее интересные результаты



получены при введении наполнителей в ТЭП-2.

Далее в работе изучено эластифицирующее действие ТЭП на пластифицированные ПВХ-композиции. Известно, например [2], что с введением бутадиенстирольного и изопренстирольного термоэластопластов в ПВХ снижаются прочность при растяжении и жесткость смесей, увеличивается относительное удлинение. В нашем случае падение прочностных свойств незначительно, а в области малых количеств ТЭП в ПВХ-композициях оно почти не наблюдается. Наибольший модифицирующий эффект по показателю термостабильности достигается при концентрациях смесевых ТЭПов от 1 до 5 масс.ч.(рис.3). Введение термоэластопластов практически не приводит к росту потери белизны при термообработке. Анализ концентрационных зависимостей свойств показал, что наибольшей эффективностью обладают ТЭПы на основе каучука СКИ и ПЭВД, представляющие смесевые термоэластопласты, полученные на основе несовместимых с ПВХ каучука и полиэтилена.

Из представленных данных (рис.4) следует, что введение ТЭП-2 и тройного ТЭП-3 приводит к повышению показателя текучести расплава почти на порядок, причем концентрационные кривые изменения показателя текучести расплава не выходят на плато, а с увеличением концентрации ТЭП продолжают расти. В этом видится большой резерв облегчения перерабатываемости расплавов ПВХ-композиций при дальнейшем введении наполнителей, когда традиционно вязкость расплава повышается.

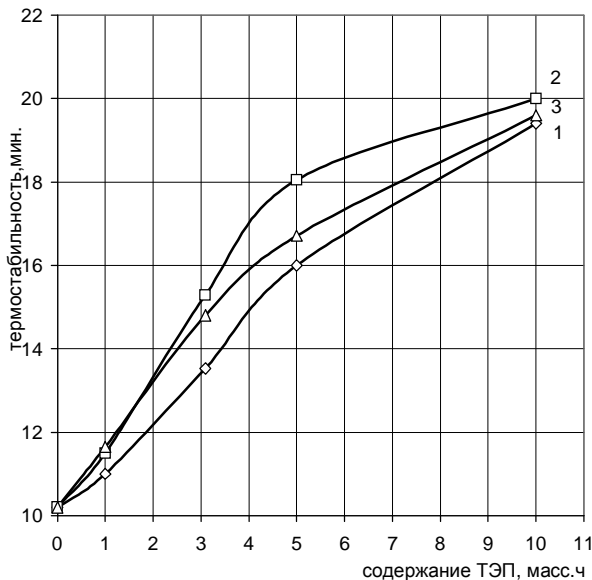


Рис.3.Термостабильность ПВХ-композиций при 175<sup>0</sup>С, модифицированных ТЭП:  
1 - ТЭП-1 (70 СКЭПТ : 30 ПЭВД);  
2 - ТЭП-2 (70 СКИ : 30 ПЭВД);  
3 - ТЭП-3 (35 СКЭПТ : 35 СКИ : 30 ПЭВД)

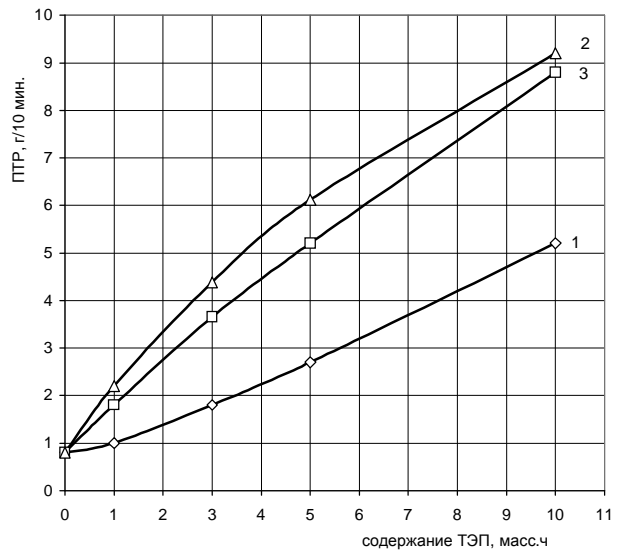


Рис. 4. Показатель текучести расплава при 175<sup>0</sup>С ПВХ-композиций, модифицированных ТЭП:  
1 - ТЭП-1 (70 СКЭПТ : 30 ПЭВД);  
2 - ТЭП-2 (70 СКИ : 30 ПЭВД);  
3 - ТЭП-3 (35 СКЭПТ : 35 СКИ : 30 ПЭВД)

Повышение показателя текучести расплава (ПТР) позволит перерабатывать смеси ПВХ-ТЭПы при более низких температурах, что должно привести к повышению термической стабильности ПВХ-композиций.

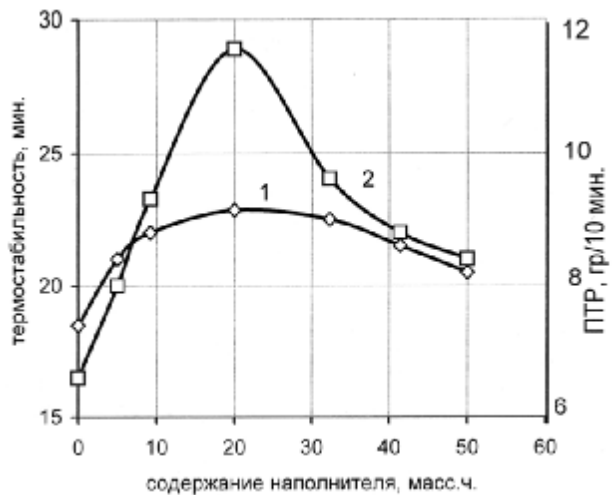


Рис. 5. Зависимость термостабильности (1) и показателя текучести расплава (2) композиций ПВХ-ТЭП от содержания молотого кварцевого песка

Представленные на рис.5 зависимости термостабильности и показателя текучести расплава ПВХ-композиций, содержащих 5 масс.ч. ТЭП-2, от содержания молотого кварцевого песка показывают, что оптимум свойств наблюдается при его концентрации порядка 20 масс.ч. Особенно необходимо отметить улучшение перерабатываемости



(возрастание ПТР) с введением наполнителя во всем интервале его содержания (до 50 масс.ч.). При введении молотого кварцевого песка в исходную пластифицированную ПВХ-композицию эффект повышения ПТР наблюдается незначительный и только при концентрациях до 5 масс.ч.

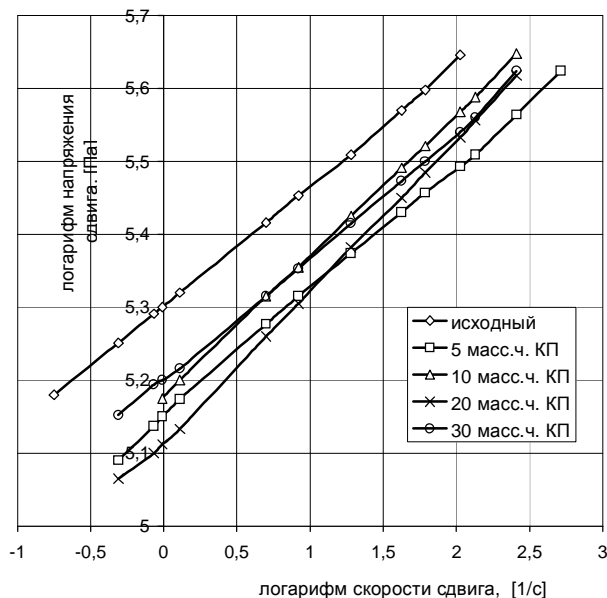


Рис.6. Кривые течения систем ПВХ (100 масс.ч.) + ТЭП-2 (5 масс.ч.), наполненных молотым кварцевым песком

Из анализа характера кривых течения расплавов систем ПВХ-ТЭП, содержащих молотый кварцевый песок (рис.6), следует, что введение наполнителя при всех изученных концентрациях приводит к сдвигу кривых в область более низких напряжений сдвига, то есть снижению эффективной вязкости расплавов в достаточно широкой области скоростей сдвига. Очевидно, такой эффект можно объяснить характером взаимодействия в системе полимер-термоэластопласт-наполнитель. Наличие промежуточного граничного межфазного слоя ТЭП между частицами наполнителя и матрицей жесткоцепного ПВХ позволяет облегчить течение расплава.

Таким образом, проведенная модификация пластифицированного наполненного ПВХ смесевыми термоэластопластами расширяет возможности создания перспективных материалов строительного назначения, характеризующихся как лучшими технологическими, так и эксплуатационными свойствами.

*Авторы выражают благодарность д.т.н., проф. Вольфсону С.И. (КГТУ им. С.М.Кирова) за предоставленные образцы смесевых термоэластопластов для исследования.*

### Литература

1. Корчагина В.И. Исследование в области модификации ПВХ и биполимерных систем на его основе // Автореферат канд. дисс. на соиск. степени канд. хим. наук. – Казань, 1974. – 22 с.
2. Термоэластопласты // Под редакцией В.В. Моисеева. – М.: Химия, 1985. – 184 с.