

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА КАУЧУКАМИ

*А. А. Берлин, А. Г. Кронман,
Д. М. Яновский, В. А. Каргин*

За последнее время опубликовано большое количество работ по получению привитых и блок-сополимеров. Значительный научный и практический интерес представляют привитые и блок-сополимеры на основе синтетического и натурального каучуков [1—4]. В литературе не было сообщения о получении привитых сополимеров винилхлорида с различными каучуками. Более того, в некоторых работах [2] указано, что попытки получения такого привитого блок-сополимера механо-химическим путем, а также прививкой винилхлорида на каучуковые латексы не дали положительных результатов.

Нами изучалась возможность получения привитых сополимеров винилхлорида с каучуками путем реакции передачи цепи при полимеризации винилхлорида в грубых дисперсиях каучука или растворе каучука в мономере, а также в условиях пластикации полимеров при повышенной температуре. При этом предполагалось, что сочетание поливинилхлорида с небольшими количествами эластомера, имеющего низкую температуру стеклования, должно понизить температуру хрупкости поливинилхлорида и повысить его ударную прочность.

Выбор в качестве одного из направлений исследования полимеризации винилхлорида в грубых дисперсиях каучука или растворе каучука в мономере определялся тем, что при этом (в отличие от прививки в латексах) исключается наличие больших количеств эмульгатора в полимеризующейся системе, что, как известно, снижает выход привитого полимера. Процесс прививки проводили как в присутствии эмульгаторов (фотожелатина, сульфанола, поливинилового спирта), так и без добавок эмульгирующих агентов, причем в первом случае значительная часть каучука оставалась непрореагировавшей.

Каучуки (бутадиеннитрильный СКН-26, бутадиеновый СКБ, изопреновый СКИ, натуральный НК), в присутствии которых проводили полимеризацию винилхлорида, предварительно подвергали тщательной очистке от противостарителей и антиоксидантов путем их экстракции соответствующими растворителями, а также пересаживанием, так как стабилизирующие добавки являются ингибиторами радикальной полимеризации. Полимеризацию винилхлорида в присутствии каучуков осуществляли в четырехлитровом автоклаве из спецстали, снабженном мерником и мешалкой. В качестве инициатора применяли персульфат аммония.

Полимеризацию винилхлорида в присутствии каучука осуществляли двумя способами. Первый способ заключался в предварительном набухании или растворении тщательно очищенного каучука в винилхлориде при 40—70°, после чего в автоклав добавляли водный раствор инициатора и проводили процесс полимеризации.

По другому способу в очищенный от стабилизаторов каучук на валь-

цах при комнатной температуре вводили порошкообразный персульфат аммония, затем каучук вместе с водой и винилхлоридом загружали в автоклав; полимеризацию проводили при 60—70°. Вальцевание каучука при низкой температуре проводили с целью улучшения его растворимости в винилхлориде, что благоприятствует процессу прививки. Известно, что в процессе холодного вальцевания происходит деструкция полимера, которая усиливается при введении инициатора. Так, например, в наших опытах относительная вязкость 0,5%-ного раствора натурального каучука в циклогексаноне до вальцевания равна 1,5; после вальцевания без инициатора 1,461, а после вальцевания с добавкой персульфата аммония 1,175. После вальцевания с персульфатом аммония растворимость каучука в винилхлориде значительно улучшается. Так, при полимеризации винилхлорида в присутствии невальцованных НК и СКИ, которые только набухают в мономере, образуется неоднородный продукт, содержащий включения непрореагировавшего каучука. В случае применения каучуков указанных марок после их вальцевания с инициатором в результате полимеризации образуется довольно однородный продукт.

При полимеризации винилхлорида по первому и второму способу в присутствии растворимых в нем каучуков (СКН-26 и СКБ) образуются однородные продукты реакции. Изготовленные на их основе винилпласты имеют практически одинаковые физико-механические показатели (удельная ударная вязкость, прочность на разрыв, относительное удлинение).

Поэтому в дальнейшей работе, с целью создания наиболее благоприятных условий для прививки винилхлорида на каучуки, проводили предварительную холодную мастикацию каучуков в присутствии персульфата аммония.

Опыты по привитой полимеризации проводили при дозировке каучука в исходной смеси 5% от веса мономера. Перед введением винилхлорида автоклав вакуумировали. По окончании полимеризации в автоклав вводили неозон Д.

Для изготовления винилпласта к продуктам реакции винилхлорида и каучука на смесителе добавляли стеарат кальция, свинцовый глет, неозон Д и трансформаторное масло. Полученные композиции вальцевали 10—15 мин. при 155—170°, а затем подвергали прессованию в течение 25—40 мин. при температуре, превышающей на 5—7° температуру вальцевания.

Таблица 1

Влияние типа каучука на основные прочностные характеристики композиций

Наименование каучука	Исходное количество каучука, % от мономера	Удельная ¹ ударная вязкость, кгсм/см ²	Прочность на разрыв, кг/см ²	Относительное удлинение, %
ПВХ без каучука	—	8,6	550	82
СКН-26	5	6,8	489	12
СКБ	5	4,2	476	8,4
НК	5	6,9	450	8,6
СКИ	5	4,8	512	9,1

¹ Определена удельная ударная вязкость образцов винилпласта толщиной 4 мм с надрезом, сделанным по радиусу на глубину 1 мм.

В табл. 1 приведены физико-механические свойства винилпластов, полученных на основе поливинилхлорида, модифицированного СКН-26, НК, СКБ и СКИ. Температура стеклования модифицированных продуктов определяется температурой стеклования поливинилхлорида (рис. 1).

Все попытки выделить хотя бы один из конечных продуктов реакции путем экстракции различными растворителями или их смесью не дали положительных результатов. Выделение привитого сополимера из смеси, полученной при взаимодействии винилхлорида с каучуками и содержащей, наряду с продуктами реакции, гомополимер ПВХ и непрореагировавший каучук, представляет собой большую трудность в тех случаях, когда ПВХ и каучуки (НК, СКБ, СКИ) имеют различную растворимость,

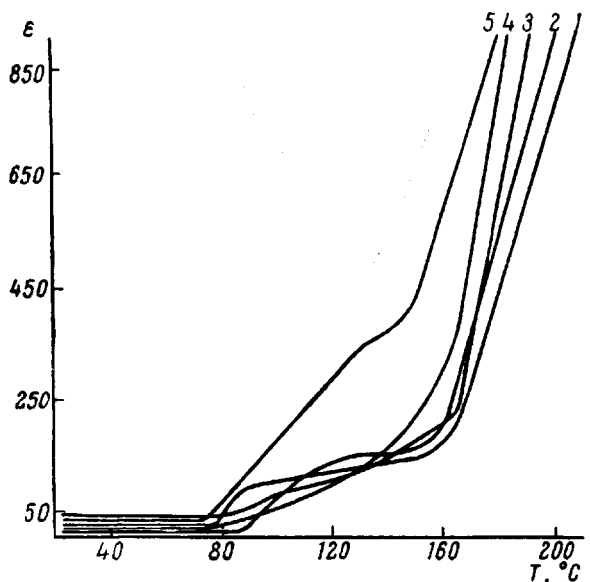


Рис. 1. Зависимость деформации от температуры для ПВХ, модифицированного каучуками:

1 — ПВХ; 2 — ПВХ + 5,5% СКН-26; 3 — ПВХ + 5,5% СКБ;
4 — ПВХ + 5,5% СКИ; 5 — ПВХ + 5,5% НК

не говоря уже о разделении смеси, в состав которой входят сходные по растворимости компоненты (ПВХ и СКН-26). Положение усугубляется еще и тем, что в результате привитой сополимеризации, осуществляемой реакцией передачи цепи, наряду с привитыми сополимерами образуется ПВХ с широким интервалом молекулярных весов, низкомолекулярный деструктурированный каучук, а также пространственные структуры.

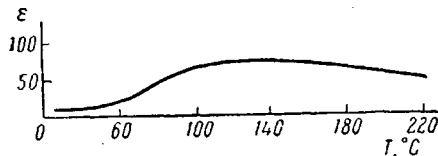
Причинами, способствующими образованию низкомолекулярного ПВХ, являются повышенная температура процесса (70°), увеличенное количество инициатора (1% от мономера), а также действие каучука как обрывателя цепи.

Ввиду разнородности продуктов, полученных при описанных выше процессах, физико-механические показатели винипласта на их основе уступают соответствующим показателям винипласта из ПВХ. Известно [5], что даже для одного поливинилхлорида неоднородность по молекулярным весам неблагоприятно влияет на качество винипласта.

При полимеризации винилхлорида в присутствии СКН-26 получают продукты (7—12%), нерастворимые в циклогексаноне при 80° при 100-часовой выдержке. Гомополимеры (ПВХ, СКН-26), а также соответствующие смеси компонентов аналогичного состава хорошо растворимы в циклогексаноне при значительно более мягких условиях. Термомеханическая кривая, снятая для нерастворимой части продукта, подтверждает наличие трехмерных структур (рис. 2). Анализ нерастворимой части продукта показал наличие в нем 42,4% хлора и 1,84% азота.

Обработка каучука в условиях, точно воспроизводящих опыты с винилхлоридом в растворе вещества, не способного к полимеризации (в наших опытах вместо винилхлорида применялся продукт его гидрирования — хлористый этил), в основном не изменяет его растворимости. Следовательно, наличие нерастворимого продукта при полимеризации винилхлорида в присутствии каучуков обусловлено образованием каучуковой

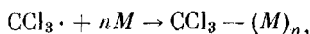
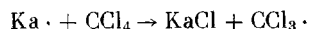
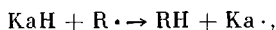
Рис. 2. Зависимость деформации от температуры для нерастворимой фракции продукта, полученного при привитой сополимеризации винилхлорида и СКН-26



сетки, связанной цепями ПВХ. Аналогичные явления наблюдались при прививке стирола на натуральный каучук [6].

Попытка предотвратить образование трехмерных структур в процессе прививки за счет введения регуляторов (CCl_4 , $CHCl_3$) не увенчалась успехом. В присутствии небольшой добавки регулятора (до 1%) реакция привитой полимеризации не протекала и образовывалась механическая смесь полимеров.

Возможный механизм действия регулятора при привитой полимеризации может быть выражен следующей схемой [7]:



где CaH — молекула каучука; R — радикал, полученный при распаде инициатора; M — молекула мономера.

Озонирование полученных нерастворимых продуктов привитой сополимеризации винилхлорида с СКН-26 приводит к значительному улучшению их растворимости за счет разрыва цепей каучука (ПВХ в условиях опыта стоек к озону).

Другим направлением в исследовании явилось изучение композиций на основе поливинилхлорида и различных каучуков в условиях пластикации при повышенной температуре. Представляло интерес выяснить влияние полярности каучуков на основные физико-механические свойства винилпласта. С этой целью были приготовлены композиции на основе поливинилхлорида (марка ПФ-4) и натурального, изопренового, бутадиенового, бутадиеннитрильного и хлоропренового (наирит) каучуков.

Результаты физико-механических испытаний полученных винилпластов, приготовленных по описанной выше рецептуре и технологии, сведены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические свойства винилпласта с каучуками

Марка каучука	Количество каучука в композиции, %	Удельная ударная вязкость с надрезом, кг·см/см ²	Прочность на разрыв, кг/см ²	Относительное удлинение, %
ПВХ без добавки	—	8,6	550	82
Натуральный каучук	10	9,7	354	4,4
Бутадиеновый каучук	10	6,7	350	5,8
Изопреновый каучук	10	3,7	357	9,7
Наирит	10	16,5	437	81,5
Бутадиеннитрильный каучук	10	34,6	551	100

Судя по свойствам винипластов, приведенным в данной таблице, каучуки, содержащие полярные группы (наирит, СКН-26), повышают ударную прочность винипласта, тогда как неполярные эластомеры (СКБ, СКИ, НК) практически не совмещаются с ПВХ и снижают прочностные характеристики изделий на его основе. С увеличением полярности каучука улучшаются и прочностные характеристики полученного винипласта. О несовместимости поливинилхлорида с НК, СКИ и СКБ свидетельствует очень малая величина относительного удлинения, несмотря на то что каучука в композиции было 10%.

Оптимальными физико-механическими свойствами обладает винипласт на основе композиции ПВХ-СКН-26. Значительное улучшение свойств композиции, на наш взгляд, связано с образованием водородных связей между бутадиеннитрильным каучуком и поливинилхлоридом.

Выводы

1. Изучалась привитая сополимеризация винилхлорида и бутадиеннитрильного каучука путем реакции передачи цепи, а также совместная пластикация поливинилхлорида с различными каучуками при повышенной температуре.

2. По физико-механическим свойствам винипласты, полученные на основе продуктов привитой сополимеризации винилхлорида с бутадиеннитрильным каучуком, а также модификации поливинилхлорида бутадиеновым, изопреновым и натуральным каучуками, не превосходят соответствующие показатели обычного винипласта.

3. При совместной пластикации поливинилхлорида с наиритом и поливинилхлорида с бутадиеннитрильным каучуком при повышенной температуре получены композиции, которые по показателю удельной ударной вязкости в 2—4 раза превосходят винипласт из поливинилхлорида.

4. Сделано предположение, что улучшение физико-механических свойств при совмещении поливинилхлорида с СКН-26 связано с образованием водородных связей между молекулами указанных полимеров.

Поступила в редакцию
21 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. L. C. Bateman, *Industr. and Engng Chem.*, 4, 704, 1957.
2. G. Blomfield, P. Swift, *J. Appl. Chem.*, 1955, № 11, 609.
3. R. Hart, *Ind. chim. belge*, 21, 1053, 1956.
4. P. W. Allen и др. *Rev. gen. caoutchouc*, 34, 363, 1957.
5. С. В. Шуцкий, В. С. Пуркин, *Винипласт*, Госхимиздат, 1953.
6. E. M. Bevilacqua, *J. Polymer Sci.*, 1957, № 106, 292.
7. F. R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 2324, 1943.

MODIFICATION OF POLYVINYLCHLORIDE BY RUBBERS

A. A. Berlin, A. G. Kronman, D. M. Yanovskii, V. A. Kargin

Summary

A study has been made of the polymerization of vinylchloride in the presence of various rubbers and also of the joint plasticization of polyvinylchloride with rubbers at elevated temperatures. The polymerization of vinylchloride in the presence of butadiene-nitrile rubber was accompanied by the formation of graft copolymers. The physicommechanical properties of vinylplasts prepared on the basis of products obtained in the modification of polyvinylchloride by various rubbers do not exceed the corresponding properties of ordinary vinyplast. Vinyl plastics prepared from the coplasticization products of polyvinylchloride with polar group containing rubbers (nairite and butadiene-nitrile rubbers) have superior strength properties to vinyplast from polyvinylchloride, probably due to hydrogen bondage between polyvinylchloride and rubber molecules.