

Определенный интерес представляет сопоставление экспериментальных данных, полученных при исследовании теломеризации, когда в качестве телогенов использованы три различных телогена. Как уже отмечалось, кажущаяся энергия активации процесса теломеризации в зависимости от природы использованного телогена изменяется от 14,3 ккал для ЛМ до 11,2 ккал для ТЭГ и до 6,3 ккал для ТГК. При исследовании реакции ГПК с ТЭГ и ТГК [11] было установлено, что кажущаяся энергия активации этих процессов практически одинакова. Следовательно, различие в кажущейся энергии активации теломеризации БА меркаптанами определяется не стадией инициирования, а последующими реакциями, имеющими место при образовании продукта теломеризации.

Выводы

На примере лаурилмеркаптана и тиогликолевой кислоты исследовано влияние природы телогена, его начальной концентрации, начальной концентрации инициатора гидроперекиси кумила и температуры на процесс теломеризации бутилакрилата.

Показано, что молекулярный вес теломера уменьшается при увеличении электрофильности тиильного радикала.

Поступила в редакцию
9 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Калинина, Е. М. Лукина, В. П. Масленников, Высокомолек. соед., А11, 1039, 1969.
2. В. А. Динабург, А. А. Ваншайдт, Ж. общ. химии, 24, 840, 1954.
3. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Арм. химич. ж., 19, 253, 1966.
4. Губен-Вейль, Методы органической химии, т. 2, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. J. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5118, 1951.
6. J. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4419, 1952.
7. J. I. Cuneen, J. Chem. Soc., 1947, 36.
8. E. Priel, A. Hartzell, M. Artur, Chem. Abstrs, 40, 4839, 1946.
9. J. Hollmann, Chem. Abstrs, 33, 308, 1939.
10. Пат. США 2456435. Chem. Abstrs, 38, 5506, 1944.
11. Е. И. Калинина, Е. М. Лукина, В. П. Масленников, Труды по химии и химич. технологиям, Горький, вып. 2, 1967, стр. 190.

УДК 678(41 + 74):678-13

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК КАУЧУКОВ, СОПОЛИМЕРОВ КАУЧУКОВ И ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НА УДАРОПРОЧНОСТЬ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Л. Ходкевич, М. Михайлов

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из широко применяемых полимеров. Вопросы, которые в настоящее время связаны с ПВХ, сводятся в основном к поискам новых возможностей производства, расширения его ассортимента и применения. Важной проблемой является разработка методов улучшения ударной прочности твердого ПВХ, так как 15—20% из всего мирового производства ПВХ употребляется для получения твердых изделий, преимущественно для технических целей.

Ударопрочный ПВХ можно получить путем модификации ПВХ следующими веществами: синтетическими каучуками [1, 2], хлорированным полиэтиленом [3, 4], различными сополимерами, такими как например, АБС-сополимеры и др. [5, 6]. Совмещение ПВХ с модифицирующими до-

баками осуществляется на вальцах, экструдерах, в закрытых смесителях типа «Бенбери» и др. Указанные способы имеют некоторые недостатки: смешивание обоих полимеров на смесителях требует значительного расхода труда и энергии; трудно осуществить хорошее гомогенизирование смеси, стандартность формованных из нее изделий.

Целью настоящей работы является исследование влияния некоторых веществ полимерного характера и методов их смешивания с ПВХ на его ударопрочность.

Экспериментальная часть

Испытания были проведены со следующими исходными веществами: эмульсионным ПВХ в виде латекса и порошка, хлоропреновым латексом, «хосталитом», техническим винилхлоридом, хлорированным полиэтиленом, вспомогательными материалами.

Ниже указан способ получения привитого сополимера винилхлорида (ВХ) с хлоропреновым каучуком в виде латекса.

100 вес. ч. каучукового латекса помещали в стеклянный сосуд, который продували азотом. С помощью пористого тела, погруженного в латекс, подавали винилхлорид, который барботировали при постоянном перемешивании реакционной смеси. Затем вводили инициатор. Продолжительность процесса — 6—12 час., температура 60°; рН = 9—11, рН смеси — 9—11.

Смешивание ПВХ с модификаторами осуществлялось путем прибавления к определенному количеству ПВХ-латекса при непрерывном перемешивании предварительно рассчитанного и взвешенного количества каучукового латекса, латекса сополимеров или дисперсий хлорированного полиэтилена. Смесь тщательно перемешивали в течение 30 мин. до ее полного гомогенизирования и высушивали на распыльной сушилке.

Порошкообразные поливинилхлоридные композиции обрабатывали в течение 10 мин. при 160° на лабораторных смесительных вальцах. Изготовленные листы толщиной 7 мм прессовали на лабораторном прессе при 170°. Прессование проводили в течение 15 мин. с последующим охлаждением до комнатной температуры.

Результаты и их обсуждение

Модификация ПВХ с помощью привитых сополимеров ВХ и хлоропренового каучука, осуществленная путем их смешивания в виде латексов или твердых веществ, значительно повышает ударопрочность ПВХ.

При этом, как это видно из представленных данных (таблица), максимальное повышение ударопрочности наблюдается при содержании привитого сополимера в количестве 5 вес. % по отношению к ПВХ. Увеличение содержания модификатора уменьшает теплостойкость и предел прочности исходного ПВХ. Сохраняется высокая устойчивость к старению: нагревание на воздухе при 70° в течение 60 суток несколько повышает ударную прочность ПВХ.

При исследовании свойств модифицированного полимера на основе ПВХ и хлоропренового каучука, полученного путем механического совмещения полимеров, наблюдаются аналогичные изменения (таблица).

Предел прочности, устойчивость к старению и теплостойкость этой композиции соизмеримы с теми же свойствами ПВХ, модифицированного привитым сополимером ВХ и хлоропреновым каучуком, несмотря на то, что указанные значения для первого полимера несколько ниже. Ударная вязкость и в этом случае оказывается выше; максимальное значение ударной прочности достигается при введении 5 вес. % хлоропренового каучука в ПВХ.

В обоих рассмотренных случаях смешивание исходных полимеров в виде латексов приводит к получению композиции с лучшими свойствами по сравнению с полимером, полученным из тех же компонентов путем смешивания твердых полимеров.

Смешивание полимеров в виде латексов является экономически более выгодным методом, так как требует меньше расхода труда и энергии, чем при смешивании, например, на открытых и закрытых смесителях.

Влияние модифицирующих добавок на некоторые свойства ПВХ

Полимер	Содержание модифицированной добавки, вес. %	Ударная вязкость по Шарпи, (кГ·см·см ²) при температуре, °C				Предел прочности, кГ/см ²	Теплостойкость по Вика, °C	Ударная вязкость после старения (кГ·см·см ²)	
		20	0	-20	-40			Продолжительность, дни	
								15	60
ПВХ	0	80—100 *	50—60	45	35—40	400	93	50—60	40
Ударопрочный ПВХ «хосталит»		115—125 **	70—80 *	60	45—50	370—380	92	65—70	60
ПВХ + сополимер	2,5	130 **	90 **	70	50	380	91	90	50
ПВХ с каучуком (смещивание в латексе)	5,0	Не ломается	95 **	75	60	360	90,5	85	50
	7,5	140 **	75 *	60	50	330	90	80	45
	10	120 **	70 *	60	55	315	88	75	45
То же, смешанные в виде твердого вещества на вальцах	5,0	Не ломается	90 **	70—75	55—60	345	90	80	47
ПВХ + хлоропреновый каучук (смещивание в латексе)	2,5	110 *	75 *	60	45	370—380	92	80	45
	5,0	145 **	80 *	70	50	360	91,5	82	50
	7,5	120 **	75 *	60	45	325	91	75	45
	10	115 **	70 *	55	40	310	90	70	45
То же, смешанные в виде твердого вещества	5,0	125—130 **	70 *	60—65	45—50	345	90,5	70	48
ПВХ + хлорированный полистилен	2,5	90 *	65	50	40	335	92,5	65	55
	5	90—100 *	70	55	45	380—385	92	70	55
	10	100 *	70 *	60	45	375—380	91,5	70	60
	15	110—120 **	70—80 *	65	45—50	375	91	75	62
	20	110—125 **	75 *	65	45—50	365	91	65—70	60

* Около 25% проб не ломается.

** Около 50% проб не ломается.

Однако некоторые полимеры, применяемые для модификации ПВХ, например хлорированный полиэтилен (ХПЭ), невозможно смешивать в виде латекса, поскольку последний является порошком. В этом случае лучше использовать водные дисперсии хлорированного полиэтилена. В таблице представлены некоторые свойства композиции на основе ПВХ и ХПЭ, полученные путем смешивания этим способом. Из таблицы видно, что ударопрочность ПВХ максимальна повышается при добавке ХПЭ в количестве 15—20 вес. % по отношению к ПВХ. Ударопрочность композиции на основе ПВХ — ХПЭ выше, чем у исходного ПВХ, но ниже ударопрочности смеси на основе ПВХ — хлоропреновых каучуков. Для полимеров ПВХ — ХПЭ предел прочности и теплостойкость того же порядка, что и для ПВХ-хлоропреновых каучуков.

Значительно выше устойчивость к старению ПВХ, модифицированного ХПЭ по сравнению с уже рассмотренными композициями.

Рассмотрение полученных данных с практической точки зрения позволяет выбрать подходящие области применения исследуемых модифицированных продуктов. Так модифицированный ХПЭ исходный ПВХ можно с успехом использовать для изготовления изделий с повышенной ударопрочностью, которые эксплуатируются в условиях, ускоряющих старение, как например при облучении прямым солнечным светом, под действием тепла, кислорода и др.

Выводы

1. Установлено, что при модификации поливинилхлорида (ПВХ) хлорсодержащими полимерами, хлоропреновым каучуком, сополимерами винилхлорида с хлоропреновым каучуком и хлорированным полиэтиленом (ХПЭ) ударопрочность последнего повышается.
2. «Эластомерные» добавки значительно улучшают ударопрочность ПВХ; ХПЭ придает модифицированному ПВХ повышенную устойчивость к старению.
3. Предел прочности и термоустойчивость композиций ПВХ уменьшается с увеличением количества модифицирующих добавок.
4. Смешивание полимерных компонентов модifikата в виде латексов предпочтительнее смешиванию их в виде твердых веществ, так как полученные модифицированные вещества являются более гомогенными и имеют лучшие физико-механические показатели.
5. Смешивание полимерных компонентов в виде латексов способствует реализации более высоких физико-механических характеристик, чем смешивание тех же полимеров в твердой фазе.

Научно-исследовательский институт
химической промышленности
София

Поступила в редакцию
24 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. W. G ö b e l, Kunststoffe, 55, 329, 1965.
2. Пат. США 3005796, 1958; Chem. Abstrs, 56, 3656, 1962; 3283031, Official Gazette, 1966, № 1, 357, 832; Англ. пат. 851021; Chem. Abstrs, 55, 8943, 1961.
3. R. M i c h a i l, Plaste und Kautschuk, 9, 536, 1962.
4. Пат. США 3165560, 1958; Chem. Abstrs, 62, 11970, 1965; Англ. пат. 919453, 1963; Chem. Abstrs, 58, 10359, 1963; Герм. пат. 1163535, 1964; Chem. Abstrs, 61, 3269, 1964; Голланд. пат. 6410561, 1965; Chem. Abstrs, 65, 10127, 1966; 6410654, Там же, 10129, 1966; Канад. пат. 735539; 745681, 1966.
5. V. M a r t i n, Rubber and Plast. 47, 1323, 1966.
6. Англ. пат. 858776, 1961; Chem. Abstrs, 55, 21670, 1961.