

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПОЛИМЕРА И ПЛОТНОСТИ
ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ В КОМПОЗИЦИЯХ НАПОЛНЕННОГО
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Янчак В. М.

Известно [1–3], что введение наполнителей в пластифицированный ПВХ приводит к увеличению его жесткости. Для уменьшения этого нежелательного эффекта наполнители, в частности карбонат кальция, покрывают стеарином.

Считают [1, 4], что частицы наполнителя являются центрами образования пространственной структуры полимеров и их растворов. Происходит взаимное влияние пространственных структур двух типов: коагуляционной сетки частиц наполнителя и структурной сетки полимера. Кроме того, установлено, что наибольшая тенденция к созданию коагуляционных структур проявляется при мозаичном строении поверхности наполнителя, т. е. когда поверхность имеет лиофильно-лиофобный характер. Наибольшее упрочняющее действие наполнителей проявляется в том случае, когда около половины поверхности его частиц лиофильны к полимеру [1, 5, 6].

Задачей настоящей работы является изучение влияния гидрофобизации поверхности наполнителей на адсорбцию ПВХ из растворов и на плотность полимерной матрицы.

В качестве наполнителей, как и в работе [7], использованы природный мел и осажденный карбонат кальция (как немодифицированные, так и покрытые путем хемосорбции стеарином) с удельными поверхностями, определенными методом БЭТ, равными 12,2 и $10,5 \text{ м}^2$ соответственно.

Величину адсорбированного ПВХ на поверхности наполнителей определяли по изменению вязкости раствора полимера до и после адсорбции. Для исследований брали смоченные дигидроталатом наполнители и 0,2%-ный раствор суспензионного ПВХ в дигидроталате. Время адсорбции составляло 48 час. Вязкость растворов ПВХ определяли с помощью ротационного вискозиметра «Реотест-2». Массу адсорбированного ПВХ относили к 1 м^2 поверхности сухого наполнителя.

Для исследований влияния наполнения на плотность полимерной матрицы готовили пасты на основе ПВХ марки «Geon-121», ди-2-этилгексилфталата, оловоорганического стабилизатора и наполнителей. Отношение ПВХ к пластификатору составляло 1 : 2. Указанные ингредиенты перемешивали в течение 20 мин и затем тщательно вакуумировали. Полученную пасту желатинизировали при температуре 170° в течение 30 мин. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Расчет плотности полимерной матрицы был сделан по методу, указанному в работе [8].

Результаты изучения адсорбции ПВХ из его раствора в пластификаторе на поверхности исследованных наполнителей с различной степенью гидрофобизации показаны на рис. 1. Видно, что имеет место максимум адсорбции ПВХ при небольшом насыщении стеарином активных центров поверхности наполнителей, а именно $1,47 \text{ мг ПВХ}/\text{м}^2$ карбоната кальция, когда 0,095 поверхности наполнителя покрыто стеарином, и $0,95 \text{ мг ПВХ}/\text{м}^2$ мела, у которого 0,055 поверхности покрыто стеарином. При дальнейшем насыщении поверхности наполнителей стеарином происходит резкое уменьшение массы адсорбированного ПВХ до величин, характерных для немодифицированных наполнителей. Из рис. 1 видно, что из двух исследованных наполнителей большую тенденцию к адсорбции ПВХ, особенно при больших степенях гидрофобизации, имеет осажденный карбонат кальция.

Результаты исследования влияния наполнителей на плотность полимерной матрицы показаны на рис. 2, из которого видно, что карбонат кальция в большей степени изменяет плотность полимерной матрицы по сравнению с природным мелом. Наполнение карбонатом кальция со степенью насыщения поверхности $\alpha=0,095$ приводит к значительному росту

плотности полимерной матрицы. Введение в композицию карбоната кальция немодифицированного и с максимальной степенью насыщения поверхности ($\alpha=0,38$) приводит к уменьшению плотности полимерной матрицы. При содержании в композиции карбоната кальция с $\alpha=0,38$ в количестве 10 об.% кривая запределяется и дальнейшее добавление наполнителя не влияет на плотность полимерной матрицы. Согласно работам [9, 10], при такой величине насыщения весь полимер находится в граничном слое. Расчеты, выполненные по методике [8], дают толщину граничного

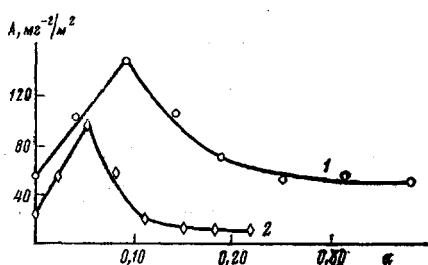


Рис. 1

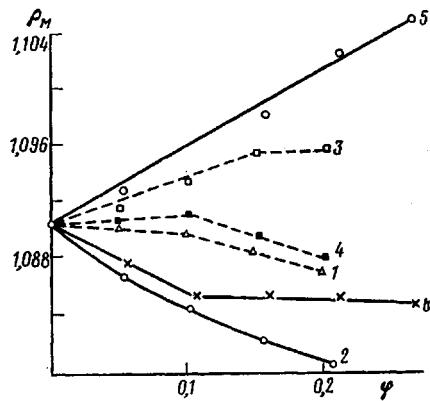


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость массы адсорбированного ПВХ A осажденным карбонатом кальция (1) и природным мелом (2) от степени хемосорбционного насыщения их поверхности стеарином α

Рис. 2. Зависимость плотности полимерной матрицы ρ_m композиций пластифицированного ПВХ от объемной доли осажденного карбоната кальция и природного мела
1 — немодифицированный природный мел; 2 — немодифицированный карбонат кальция; 3, 4 — природный мел с $\alpha=0,055$ и $0,22$ соответственно; 5, 6 — карбонат кальция с $\alpha=0,095$ и $0,38$ соответственно

слоя, равную 0,58 мкм. Наполнение пластифицированного ПВХ природным мелом с $\alpha=0,055$ также приводит к увеличению плотности полимерной матрицы, а наполнение природным мелом немодифицированным и с $\alpha=0,22$ в количестве до 10 об.% не влияет принципиально на изменение плотности матрицы.

Таким образом, наполнение карбонатом кальция и природным мелом с небольшой степенью насыщения поверхности стеарином приводит к увеличению плотности матрицы, введение остальных наполнителей уменьшает ее плотность.

В работах [1, 11, 12] показано, что плотность упаковки полимерных молекул вблизи поверхности немодифицированных наполнителей ниже, чем вдали от нее. Результаты настоящей работы указывают на возможность иного характера влияния модифицированных наполнителей на полимерную матрицу.

Сравнение полученных результатов с результатами нашей предыдущей работы [7] показывает, что существует аналогия между влиянием модификации наполнителей на адсорбционные свойства ПВХ и плотность полимерной матрицы и прочностными свойствами композиций. Большая активность поверхности карбоната кальция по сравнению с природным мелом проявляется в большей величине адсорбируемого ПВХ, в больших изменениях плотности полимерной матрицы и в более высоких прочностных свойствах. Частичное насыщение поверхности наполнителей стеарином повышает активность наполнителей, что проявляется в увеличении массы адсорбированного ПВХ, плотности полимерной матрицы, прочности при растяжении и 100%-ного модуля эластичности.

На основе рассмотренных результатов и данных работы [7] можно сделать вывод о том, что для получения композиций на основе ПВХ с высокими прочностными свойствами должны применяться карбонаты кальция с частично модифицированной поверхностью, в то время как для производства материалов с высокой эластичностью целесообразно использовать карбонаты кальция природного происхождения с максимально насыщенными активными центрами поверхности.

Институт химической технологии
Технико-сельскохозяйственной Академии,
Польша

Поступила в редакцию
8 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977.
2. A. W. Mc-Kee, SPE Journal, 18, 186, 1962.
3. W. Schubert, Plaste und Kautschuk, 9, 28, 1962.
4. А. И. Лукомская, Коллоидн. ж., 23, 428, 1961.
5. С. Н. Толстая, В. Н. Бородина, А. В. Таубман, Коллоидн. ж., 27, 446, 1965.
6. Е. Д. Яхник, А. В. Таубман, Коллоидн. ж., 26, 126, 1964.
7. В. М. Яньчак, Высокомолек. соед., Б23, № 1, 1981.
8. М. Н. Рафиков, В. В. Гузев, Г. П. Малышева, Высокомолек. соед., А13, 2625, 1971.
9. Г. В. Сагалаев, И. Д. Симонов-Емельянов, Пласт. массы, 1973, № 2, 48.
10. Г. В. Сагалаев, И. Д. Симонов-Емельянов, А. Н. Бабакова, Пласт. массы, 1974, № 2, 51.
11. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А17, 2358, 1975.
12. Ю. С. Липатов, Пласт. массы, 1976, № 11, 6.

УДК 541.64:542.95

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ С СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ В НЕПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Куликова А. Е., Леушкина Т. В., Шебелова А. В.,
Окладнов Н. А.

Взаимодействие растворов карбоксилсодержащих полимеров с солями металлов широко используется для получения спицых полимеров. При этом выдвигается предположение, что причиной структурирования полимеров является комплексообразование между полимером и солью [1–3]. Однако надо отметить, что в работах [1–3] были исследованы структурирующие свойства солей, как правило, одновалентных металлов. Систематических исследований в этой области с изучением взаимодействия солей двухвалентных металлов с модельными соединениями карбоксилсодержащих полимеров проведено не было.

Представляло интерес изучить взаимодействие солей жирных кислот двухвалентных и некоторых трехвалентных металлов с сополимером изобутилметакрилата (ИБМА) и метакриловой кислоты (МАК), а также с модельным соединением карбоксилсодержащих звеньев этого сополимера, в качестве которого использовали МАК, в среде малополярного растворителя — толуола.

В работе использовали сополимер ИБМА и МАК в весовом соотношении 99 : 1, полученный полимеризацией в массе в присутствии циклогексилпероксидикарбоната в качестве инициатора. Сополимер имел вязкость 5%-ного раствора в толуоле 2 паза (по Хепплеру). Исходные мономеры отвечали требованиям ГОСТ 16756-71 (ИБМА) и ОСТ 6-01-226-73 (МАК).