

ждает предположение о существенной роли диффузионных процессов на стадии гибели свободных радикалов, лимитирующих сегментарную подвижность цепей. Уменьшение ΔE при увеличении дозы обусловлено, очевидно, аморфизацией структуры полимеров под влиянием радиационных обработок. Аналогично изменяется константа скорости реакции рекомбинации. Если принять во внимание, что при радиационных обработках поликапроамида протекают в основном два конкурирующих процесса; спшивка и деструкция цепей, причем при сравнительно небольших дозах преобладает первый, то уменьшение k может быть объяснено уменьшением подвижности цепей в результате уплотнения структурной сетки. Это приводит к уменьшению вероятности трансляции свободно-радикального центра вдоль цепи, а также межцепной рекомбинации. Полученные результаты свидетельствуют о существенной роли диффузионных факторов в процессе гибели свободно-радикальных центров в облученном полимере. Действие этих факторов определяется, очевидно, плотностью упаковки структурных элементов полимерного субстрата, его надмолекулярной структурой.

Авторы благодарят В. А. Толкачева, Б. В. Больщакова и Л. М. Левину за помощь в проведении экспериментов.

Конструкторско-технологическое бюро
автоматических систем управления
технологическими процессами
Ташкентский институт текстильной и
легкой промышленности

Поступила в редакцию
8 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Бродский, А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Е. Г. Фурман, Э. П. Дарьева, Н. Н. Кухтенко, А. А. Галина, Докл. АН СССР, 156, 1147, 1964.
2. А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Э. П. Дарьева, А. А. Белодед, Е. Г. Фурман, А. И. Бродский, Высокомолек. соед., A10, 507, 1968.
3. А. И. Бродский, А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Э. П. Дарьева, А. А. Галина, Е. Г. Фурман, Л. А. Когарленко, А. П. Гардеина, Высокомолек. соед., 7, 116, 1965.
4. J. Shinohara, D. Ballantine, J. Chem. Phys., 36, 3042, 1961.
5. А. Г. Ерешенко, Н. П. Степанцова, Б. Э. Геллер, Изв. вузов, технология текстильной промышленности, 1971, № 4, 108.
6. В. П. Кирюхин, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед., A16, 816, 1974.
7. В. К. Милинчук, Докторская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1973.
8. П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., A16, 67, 1974.
9. Б. К. Пасальский, В. А. Высоцкий, Я. И. Лаврентович, А. М. Кабакчи, Теоретич. и эксперим. химия, 13, 839, 1977.
10. F. Sröcs, J. Recht, H. Fischer, Europ. Polymer J., 7, 173, 1971.

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ГИДРОФОБИЗАЦИИ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Янчак В. М.

Несмотря на то что карбонат кальция как обычный, так и с модифицированной поверхностью широко применяется в качестве наполнителя для пластифицированного ПВХ, механизм его влияния на свойства полимерной матрицы еще недостаточно изучен. Влияние поверхности карбоната кальция на полимер можно обнаружить при исследовании прочностных

свойств композиций. Эти свойства в большей степени зависят от величины адгезии между поверхностью наполнителя и полимерной матрицей.

Известен ряд методов исследования адгезионной прочности kleевых соединений [1, 2], однако они непригодны для изучения адгезии между поверхностью порошкообразных наполнителей и полимерной матрицей. Воюцкий [3, 4] описал метод исследования адгезионной прочности между полимером и поверхностью наполнителя, частицы которого соединены

**Предел адгезионной прочности композиции
карбонат кальция – полимерная матрица в зависимости
от применяемых стабилизаторов в пластифицированном
наполненном ПВХ (40 об. % непокрытого природного мела)**

Стабилизатор	Содержание стабилизатора, %	σ_a , кГ/см ²
Триосновной сульфат свинца + + двухосновной стеарат свинца	0,32 0,45	— 49,8
Триосновной сульфат свинца	0,77	49,7
Двухосновной сульфат свинца	0,77	47,8
Оловоорганический стабилизатор	0,77	55,3

различным количеством связующего, но этот метод не пригоден для наполнителей с модифицированной поверхностью, потому что для его осуществления требуется полировка поверхности образца. Опубликован интересный метод изучения адгезии между поверхностью наполнителя и ПВХ, разработанный Гузеевым и сотр., на образцах композиций, полученных экструзией [5].

Нами выбран метод Шварцля [6, 7], использованный для исследования наполненных полиуретановых резин, который заключается в анализе зависимости напряжения от удлинения образцов, вырубленных из пластин.

Задачей настоящей работы является исследование влияния степени гидрофобизации карбоната кальция на механические свойства пластифицированного ПВХ и на адгезионную прочность соединения полимера с поверхностью наполнителя.

Исследованы смеси суспензионного ПВХ, ди-(2-этилгексил)фталата, эпоксидированного соевого масла, трехосновного сульфата свинца, двухосновного стеарата свинца и наполнителя. В качестве наполнителей 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 м²/г и содержащими 3 и 0,13% агломератов диаметром более 40 мкм [8] соответственно. Спектрометрическое изучение наполнителей [9] показало, что при степени покрытия стеарином природного мела, равной 0,22, и осажденного карбоната кальция – 0,38, большинство активных центров насыщены.

Порошкообразные компоненты смешивали при 85° в течение 30 мин, затем вальцевали при 170° 10 мин и прессовали при 170° и давлении 200 кГ/см² в течение 3 мин с получением пластины толщиной 1 мм. Характеристики механических свойств получали при скорости растяжения 400 мм/мин.

Зависимость напряжения от удлинения пластифицированного ПВХ, наполненного немодифицированным природным мелом, показана на рис. 1. Из рисунка видно, что начальный наклон кривых постепенно увеличивается при наполнении. Форма кривой, соответствующей образцу, содержащему 40 об. % мела, резко отличается от таковой для остальных образцов и напоминает кривую растяжения полимеров, имеющих предел текучести. Вероятно, резкий перегиб кривой растяжения наступает в результате отслоения полимерной матрицы от поверхности частиц наполнителя и образования вакуолей. Напряжение, соответствующее этому перегибу, назовем пределом адгезионной прочности. Резкий перегиб кривой наблюдается

только при высоком наполнении, поэтому в дальнейших исследованиях применяли образцы, содержащие 40 об. % наполнителя.

На рис. 2 показана зависимость прочности при растяжении σ_p и предела адгезионной прочности σ_a пластифицированного наполненного ПВХ от степени хемосорбционного насыщения стеарином поверхности наполнителей. Из рисунка видно, во-первых, что σ_p и σ_a коррелируют между собой и, во-вторых, что σ_p и σ_a композиций, наполненных осажденным

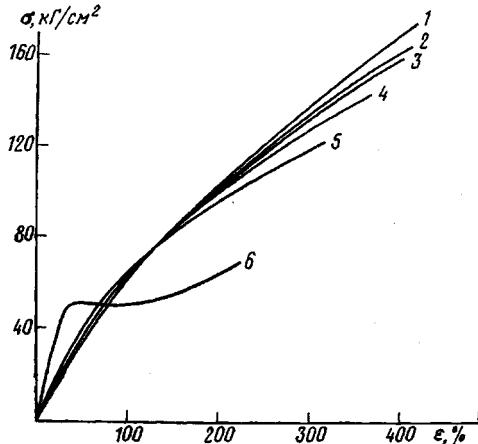


Рис. 1

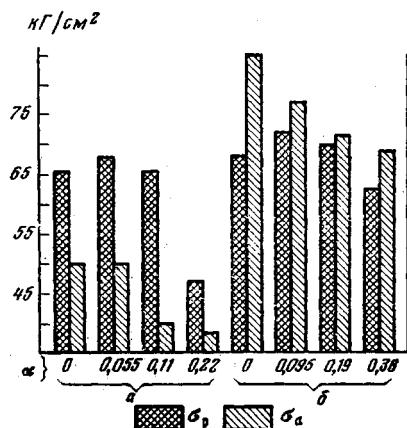


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость напряжения σ от удлинения ϵ пластифицированного ПВХ, наполненного немодифицированным природным мелом: 1 - 0, 2 - 2,5, 3 - 5, 4 - 10, 5 - 20 и 6 - 40 об. % мела

Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении σ_p и предела адгезионной прочности σ_a пластифицированного ПВХ, содержащего 40 об. % природного мела (а) и осажденного карбоната кальция (б), от степени насыщения α поверхности наполнителей стеарином

карбонатом кальция (рис. 2, б), выше, чем композиций, наполненных мелом (рис. 2, а).

Следует обратить внимание на разницу между σ_p и σ_a для исследованных образцов. Композиции, наполненные природным мелом, имеют σ_a значительно ниже, чем σ_p , независимо от степени модификации. Композиции, наполненные осажденным карбонатом кальция, наоборот, имеют σ_a выше, чем σ_p . Различия в свойствах композиций, содержащих указанные наполнители, могут быть следствием ряда причин, а именно большим влиянием поверхности осажденного карбоната кальция на полимерную матрицу [10], большим вкладом механической адгезии в результате проникновения полимера в поры поверхности частиц наполнителя [2] и меньшим количеством агломератов частиц осажденного карбоната кальция [8].

Прочность при растяжении имеет максимум при исследовании пластификаторов с обоими исследованными мелами. В случае применения природного мела максимум наблюдается при степени насыщения стеарином, равной 0,055 поверхности, а в случае осажденного мела при 0,095. Предел адгезионной прочности постепенно уменьшается при увеличении степени модификации поверхности мелов. Это можно объяснить постепенным уменьшением количества ненасыщенных активных центров и заполнением пор стеарином.

На рис. 3 видно, что 100 %-ный модуль эластичности и разрывное удлинение наполненных композиций также зависят от степени насыщения поверхности наполнителей стеарином и коррелируют с σ_p .

В таблице показано влияние различных стабилизаторов на σ_a пластифицированных наполненных композиций ПВХ, которое свидетельствует

о частичной их адсорбции на поверхности немодифицированного наполнителя. Из таблицы также видно, что влияние стабилизаторов на σ_a зависит от их химической природы. Наибольшее значение σ_a имеют композиции с оловоорганическим стабилизатором, что, возможно, объясняется отсутствием смазочных свойств этого стабилизатора и большой способностью его к смешению с полимером.

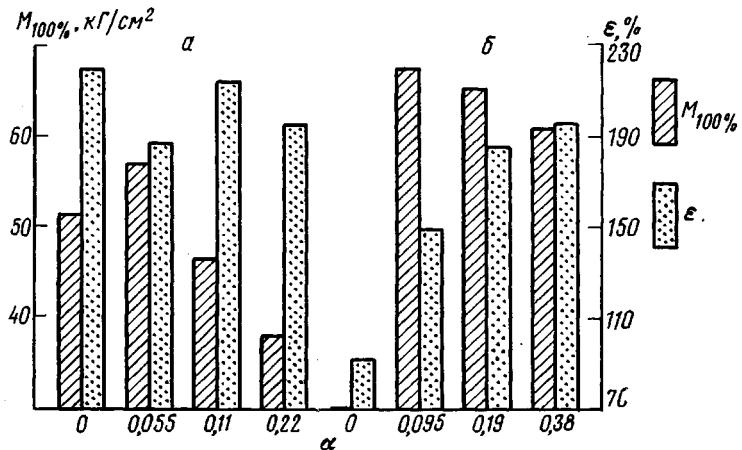


Рис. 3. Зависимость 100%-ного модуля эластичности и разрывного удлинения ϵ пластифицированного ПВХ, содержащего 40 об.% природного мела (a) и осажденного карбоната кальция (b), от степени насыщения α поверхности наполнителей стеарином

Таким образом, проведенные исследования показывают, что существует связь между прочностными свойствами наполненного пластифицированного ПВХ и пределом адгезионной прочности между поверхностью наполнителя и полимерной матрицей. Предел адгезионной прочности зависит от типа карбоната кальция и степени гидрофобизации поверхности.

Институт химической технологии
Технико-сельскохозяйственной Академии,
Польша

Поступила в редакцию
8 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

- Д. А. Кардашов, Синтетические клеи, «Химия», 1976.
- А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974.
- С. С. Воюцкий, С. М. Янгягинская, Л. С. Фрумкин, С. Е. Еписеев, В. Г. Раевский, Заводск. лаб., 30, 1222, 1964.
- С. М. Янгягинская, С. С. Воюцкий, Каучук и резина, 1971, № 11, 19.
- В. В. Гузев, А. Г. Булучевский, М. Н. Рафиков, Ю. М. Малинский, Высокомолек. соед., A17, 408, 1975.
- F. R. Schwarze, Kunststoffe-Rundschau, 18, 49, 1971.
- G. Menges, Deformation and Fracture of High Polymers, 1973, N. Y., p. 211.
- W. Jańczak, R. Kubasik, Polimery, 22, 133, 1977.
- W. Jańczak, W. Szczepaniak, E. Nowek, Chemia Stos., 23, 497, 1979.
- Ю. С. Липатов, Физикохимия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.