

4. Григорьев А. И., Матвеева Г. Н., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. Б., 1984, т. 26, № 2, с. 143.
5. Конюх Н. В., Виноградов Г. В., Константинов Л. А. Пласт. массы, 1963, № 10, с. 45.
6. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1082.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
6.XI.1984

УДК 541.64 : 532.135

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕЛА

Лапутъко Б. Н., Попов В. А., Гузев В. В.,  
Савельев А. П., Потепалова С. Н., Зверева Ю. А.,  
Гришин А. Н., Малкин А. Я.

В последнее время получены минеральные наполнители с синтезированной на их поверхности полимерной оболочкой [1–3]. Модификация поверхности наполнителей существенно влияет на характер взаимодействия полимер — наполнитель [4–6] и может привести к изменению реологических и технологических свойств наполненных полимерных композиций.

В настоящей работе изучены реологические свойства непластифицированного ПВХ, наполненного карбонатом кальция. В качестве карбоната кальция применяли химически осажденный мел с привитой полимерной оболочкой, полученной путем сополимеризации винилхлорида (ВХ) и акриловой кислоты (АК) на поверхности частиц наполнителя [7]. Количество привитого полимера определяли методом экстракции дихлорэтаном в течение 40 ч.

Для исследования были выбраны композиции, содержащие на 100 вес. ч. ПВХ 4 вес. ч. стабилизаторов, 3 вес. ч. смазки и до 60 вес. ч. мела (с корректировкой на количество полимерной оболочки). Исходные компоненты смешивали в турбосмесителе фирмы «Раренштейг». Технологические исследования проводили на экструдере PR-46 фирмы «Buss».

Кривые течения определяли с помощью капиллярного реометра «Инстрон» (модель 3211) при температуре расплава 180°. Для оценки момента плавления исследуемых композиций использовали пластограф Брабендера. За начало плавления принимали момент достижения максимального крутящего момента [8].

Известно, что течение непластифицированных ПВХ-композиций, как правило, сопровождается пристенным скольжением [9, 10]. Действительно, полученные кривые течения наполненных и ненаполненных композиций неинвариантны относительно диаметра капилляра. Поэтому для исключения пристенного скольжения и вычисления истинной скорости сдвига на стенке капилляра применяли метод Муни [11].

Во всех случаях поправку на входовые эффекты не вводили, так как известно, что для наполненных полимеров она, вообще говоря, невелика, а в нашем случае опыты проводили при использовании капилляров с большим отношением длины к диаметру, равным 33. Сравнение вязкостных свойств исходного и наполненных образцов ПВХ проводили, выбрав в качестве условия сравнения постоянство напряжения сдвига  $\tau = \text{const}$ , что обеспечивало подобие реологического состояния сравниваемых систем [12].

На рис. 1 приведены истинные кривые течения композиций после учета пристенного скольжения. При некоторых напряжениях сдвига для наполненных композиций обнаруживаются участки резкого увеличения скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ . Этот эффект свидетельствует о «срыве» потока и по аналогии с другими полимерами [12] может быть связан с переходом поли-

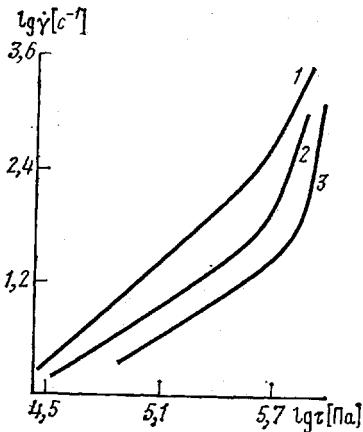


Рис. 1

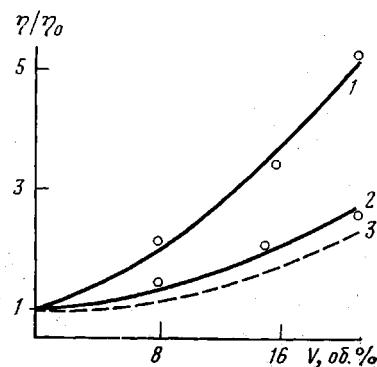


Рис. 2

Рис. 1. Истинные кривые течения ненаполненной (1) и наполненных (2, 3) ПВХ-композиций, содержащих 21 об. % немодифицированного (2) и модифицированного мела (3); 180°

Рис. 2. Сравнение зависимостей относительной вязкости расплава ПВХ-композиций, содержащих модифицированный (1) и немодифицированный мел (2), от объемного содержания наполнителя с кривой, рассчитанной по уравнению Гута – Голда (3)

мера из вязкотекучего в высокоэластическое состояние. Таким образом, при введении в ПВХ композицию как немодифицированного, так и модифицированного мела, невозможно достижение высоких скоростей сдвига.

В этой связи принципиальный интерес представляет вопрос, что же нового в реологическое поведение ПВХ-композиции вносит модификация наполнителя, обеспечивающая его прочную химическую связь с полимерной матрицей? Для ответа на этот вопрос рассмотрим концентрационную зависимость вязкости от наполнения, вычисленную при  $\tau = 1 \cdot 10^5$  Па (рис. 2). Видно, что вязкость расплава композиций возрастает с наполнением. Однако особо следует отметить аномально сильный рост вязкости в реальных системах (особенно при использовании модифицированного мела) по сравнению с зависимостью, рассчитанной по уравнению Гута – Голда [5]

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2,5 V_0 + 14,1 V_0^2,$$

где  $\eta$  — вязкость расплава наполненной композиции,  $\eta_0$  — вязкость расплава ненаполненной композиции,  $V_0$  — объемная доля наполнителя в композиции.

Такое реологическое поведение можно попытаться объяснить тем, что часть ПВХ-матрицы связана с наполнителем, причем доля связанного полимера с модифицированным наполнителем значительно превышает количество полимера, связанного немодифицированным мелом при течении расплава ПВХ. Поэтому фактическое (эффективное) наполнение при использовании модифицированного мела оказывается большим, чем это получается при учете только содержания мела; это и приводит к более резкому возрастанию вязкости композиции.

Используя уравнение Гута – Голда, по данным рис. 2 можно вычислить эффективную долю наполнителя  $V_{\text{eff}}$ . Затем, принимая, что частицы наполнителя имеют форму шара, можно оценить по найденному значению  $V_{\text{eff}}$  толщину адсорбированного слоя полимера  $\delta$  на наполнителе по формуле [13]

$$\delta = \frac{d}{2} \left( \sqrt{\frac{V_{\text{eff}}}{V_0}} - 1 \right),$$

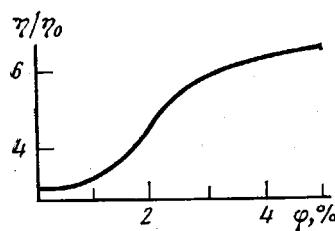


Рис. 3

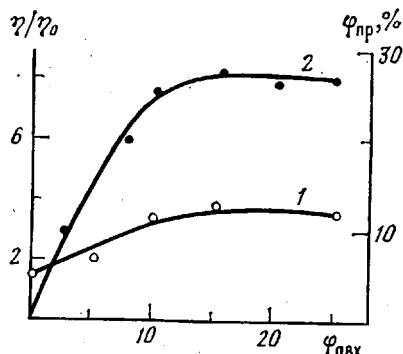


Рис. 4

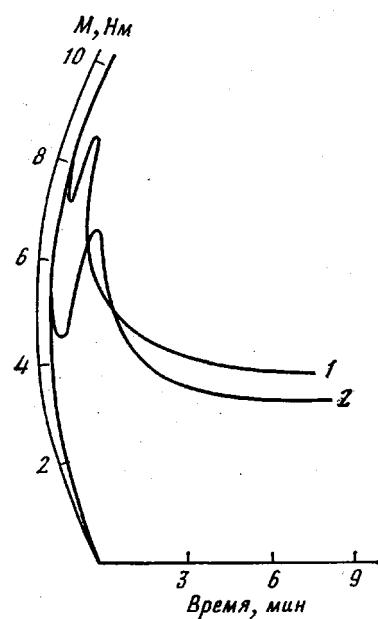


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость относительной вязкости расплава ПВХ-композиции, содержащей 21 об. % модифицированного мела, от содержания АК φ в полимерном покрытии, отнесенного к содержанию мела

Рис. 4. Зависимость относительной вязкости расплава наполненной ПВХ-композиции (1) и количества привитого ПВХ φ<sub>пр</sub> (2) от общего содержания ПВХ φ<sub>ПВХ</sub> в полимерном покрытии на меле

Рис. 5. Пластограммы, снятые на пластографе Брабендорфа при температуре камеры 180° и частоте вращения роторов 60 об/мин, композиций ПВХ, содержащих 21 об. % модифицированного (1) или немодифицированного мела (2)

где  $d$  — средний диаметр частицы наполнителя, принимаемый равным 2 мкм.

Проведя соответствующие расчеты для мела, модифицированного со-полимерной «рубашкой» (содержание АК до 1%), находим, что  $\delta = 0,28$  мкм.

При изучении влияния содержания АК в полимерном покрытии обнаружено, что до содержания модифицирующего агента 1% вязкость расплава композиции изменяется незначительно (рис. 3). При более высоких концентрациях акрилового компонента в полимерном покрытии происходит резкое увеличение относительной вязкости ПВХ-композиции. Такой характер реологического поведения наполненной композиции объясняется тем, что при содержании АК 1% достигается полная адсорбционная насыщенность поверхности частиц дисперсного наполнителя привитым мономером [7]. При большем содержании АК возрастает доля свободных химически не связанных с поверхностью мела карбоксильных групп, наличие которых способствует более резкому увеличению вязкости расплава вследствие повышения жесткости макромолекул и структурирования полимера.

Важно оценить влияние величины полимерной «рубашки» на реологические свойства изучаемых ПВХ композиций, наполненных модифицированным мелом. Как видно из рис. 4 (кривая 1), относительная вязкость расплава возрастает при содержании полимера в «рубашке» до 10–15%,

но не зависит от дальнейшего наращивания полимера на поверхность частиц наполнителя. Такой характер изменения вязкости расплава коррелирует с количеством привитого полимера в микрокапсулированном наполнителе (рис. 4, кривая 2).

Прививка повышает жесткость макромолекулярных цепей и затрудняет их подвижность, что и приводит к снижению текучести наполненной композиции. Действительно, микрокапсулирование частиц наполнителя в полимерную «рубашку» без образования химических связей макромолекул с поверхностью дисперсной фазы наполнителя приводит к такому же характеру течения, что и для композиций на основе обычного немодифицированного мела.

Как известно, использование высоких концентраций дисперсных наполнителей вносит определенные трудности в технологию переработки полимерных композиций, связанные с повышением их вязкости и возможностью «фильтрации» (разделения наполнителя и связующего).

Можно было полагать, что полимерная «рубашка» на поверхности наполнителя, приводящая к повышению вязкости, должна затруднять переработку ПВХ-композиции. Однако производительность экструзионного оборудования при переработке наполненных композиций с модифицированным мелом (ниже — данные в числите) возрастает по сравнению с ПВХ-композициями, содержащими немодифицированный мел (данные в знаменателе). Наиболее заметно это проявляется при высоком содержании наполнителя.

Содержание мела (вес. ч/100 вес. ч. ПВХ)	0	20	40	60
Производительность (г/мин)	250/250	200/185	180/170	170/100

Повышение производительности экструдера при использовании модифицированного мела можно объяснить тем, что на процесс переработки влияют не только вязкостные свойства расплава, но и другие характеристики полимерной композиции. В рассматриваемом случае основную роль, по-видимому, играет меньшая продолжительность плавления композиций, содержащих модифицированный наполнитель. Из представленных на рис. 5 пластограмм следует, что время образования расплава для композиций, наполненных модифицированным мелом, вдвое меньше, чем для ПВХ с немодифицированным мелом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ениколов Н. С. Природа, 1980, № 8, с. 62.
2. Ениколов Н. С., Больфсон С. А. Пласт. массы, 1980, № 1, с. 39.
3. Зверева Ю. А., Попов В. А., Гузев В. В., Шварев Е. П., Гладышев Г. П., Иванчев С. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 5, с. 1174.
4. Фридман М. Л., Попов В. А., Сабсай О. Ю., Лобкова М. А., Геворгян М. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, № 5, с. 1185.
5. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 183.
6. Юшкова С. М., Гузев В. В., Бессонов Ю. С., Тагер А. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 7, с. 483.
7. Попов В. А., Гузев В. В., Зверева Ю. А., Гришин А. И., Палаева Т. В., Савельев А. П., Потапова С. Н. Докл. АН СССР, 1984, т. 275, № 5, с. 1109.
8. Hartitz J. E. Polymer Engng and Sci., 1974, v. 14, № 5, p. 392.
9. Pezzin G. J. Macromolec. Sci. Phys., 1977, v. 14, № 2, p. 187.
10. Mennig G. J. Macromolec. Sci. Phys., 1977, v. 14, № 2, p. 231.
11. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979, с. 44.
12. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 194.
13. Малинский Ю. М., Эпельбаум И. В., Иванова Л. И., Виноградов Г. В., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1966, т. 8, с. 1886.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
22.XI.1984