

8. Кавасаки К. В кн.: Квантовая теория поля и физика фазовых переходов. М.: Мир, 1975.
9. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1981.
- Всесоюзный научно-исследовательский институт природных газов
- Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
23.IV.1984

УДК 541.64:547(322+391)

ВЛИЯНИЕ СШИВАЮЩИХ ДОБАВОК НА АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ ПЛАСТИЗОЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛХЛОРИДА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Мозжухин В. Б., Садова С. П., Федосеев Б. И.,
Пасманик И. В.

Ранее при изучении механизма влияния различных ингредиентов на адгезионную способность ПВХ-пластизолей было показано [1–4], что значительного увеличения работы отслаивания покрытий удается достичь, повышая тем или иным способом их жесткость, т. е. влияя главным образом на деформационную составляющую адгезионной прочности. В связи с этим перспективным направлением в области создания адгезионноспособных пластизолей является использование в их составе сополимеров винилхлорида, способных сшиваться различными добавками [5]. Именно поэтому представлялось практически важным исследовать механизм формирования пластизольных покрытий на основе сополимера винилхлорида с акриловой кислотой (ВХ – АК).

Исследуемые композиции содержали на 60 вес. ч. сополимера ВХ – АК (содержание звеньев АК 3%), 40 вес. ч. диоктилфталата и сшивающие добавки – двухосновный фталат свинца (ДОФС) и окислы кальция, магния и свинца. Методики определения адгезионной прочности покрытий и физико-механических характеристик пленок описаны в работах [1, 2, 6]. Субстратом служила алюминиевая фольга. ДТА проводили на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) [7]. Величину гель-фракций в пленках определяли после кипячения образцов в ТГФ в течение 30 ч с последующей сушкой до постоянного веса.

Известно [6], что использование в пластизолях сополимеров ВХ сmonoалкилмалеинатами (ВХ – МАМ) приводит к росту их адгезионных свойств за счет взаимодействия карбонильного атома кислорода МАМ с субстратами различной природы. Аналогичные результаты были нами получены и на пластизоле из сополимера ВХ – АК. Как и следовало ожидать, адгезионная прочность покрытия из такого пластизоля повысилась по сравнению с пластизолем на основе ПВХ в 3 раза и составила 32 Дж/м².

Однако значительно более существенного увеличения работы отслаивания пластизольного покрытия (более чем в 250 раз по сравнению с ПВХ) удалось достичь введением в пластизоль на основе сополимера ВХ – АК таких веществ, как двухосновный фталат свинца, окислы кальция, магния и свинца (рис. 1).

Столь высокие и неожиданные значения адгезионной прочности покрытий при наполнении пластизолей указанными веществами стали понятными после проведения ДТА. Оказалось, что на кривых ДТА пластизолей на основе сополимера ВХ – АК при введении окиси кальция появляется экзотермический пик, площадь которого увеличивается с ростом степени наполнения (рис. 2). Наличие пика на кривых ДТА свидетельствует о прохождении процесса химического сшивания сополимера окисью каль-

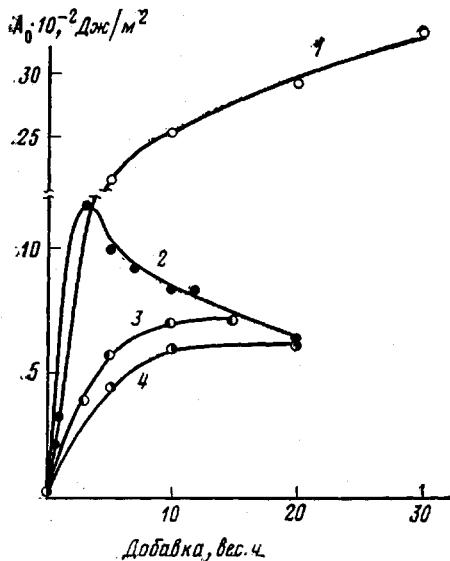


Рис. 1

Рис. 1. Влияние CaO (1), DOFC (2), PbO (3) и MgO (4) на работу отслаивания покрытий из пластизолей на основе сополимера BX - АК

Рис. 2. Кривые ДТА пластизолей на основе сополимера BX - АК, содержащих 0 (1), 6 (2), 15 (3) и 25 вес. ч. CaO (4)

дия по гидроксильной группе акриловых звеньев, в результате чего происходит сшивание полимерной матрицы покрытия и увеличивается его жесткость (рис. 3). Доказательством того, что при желатинизации покрытия сшивание действительно происходит, может служить и рост величины гель-фракции в пленках при наполнении системы окисью кальция (рис. 4).

Аналогично окиси кальция действуют окись магния, окись свинца и двухосновный фталат свинца. Сшивание сополимера DOFC происходит, вероятно, благодаря окиси свинца, которая входит в состав этого термостабилизатора, имеющего формулу $C_6H_4(COO)_2Pb \cdot 2PbO$. Так, использование в качестве сшивющей добавки чистой PbO тоже приводит к повышению жесткости и адгезионной прочности покрытия. Экстремальный характер зависимости жесткости от содержания двухосновного фталата свинца предположительно можно объяснить тем, что при повышении в системе концентрации DOFC происходит агрегирование его частиц, и не способный вступать в реакцию с акриловой кислотой фталат свинца создает стерические затруднения для реакции с сополимером окиси свинца. В результате этого происходит как бы кажущееся понижение доли реакционноспособной PbO в системе, плотность сшивки покрытия уменьшается и, как следствие этого, происходит падение его жесткости.

Таким образом, в результате химического сшивания сополимера BX - АК окислами металлов по акриловым звеньям резко возрастает жесткость пластизольного покрытия (рис. 3). Происходящее в результате этого понижение скорости релаксационных процессов обуславливает воз-

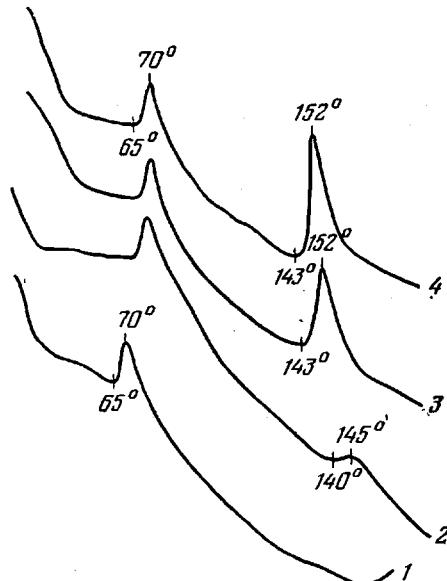


Рис. 2

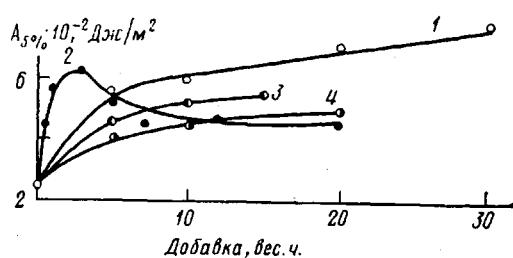


Рис. 3. Влияние CaO (1), DOFC (2), PbO (3) и MgO (4) на жесткость пленок из пластизолей на основе сополимера BX - АК

растание напряжений, необходимых для нарушения адгезионного контакта, т. е. способствует росту деформационной составляющей адгезионной прочности, а следовательно, и повышению работы отслаивания пластиизольного покрытия, что мы и наблюдаем в действительности. При этом

необходимо отметить, что ход кривых работы 5%-ного удлинения, характеризующий жесткость системы, аналогичен кривым работы отслаивания. Особенно наглядно это проявляется на примере двухосновного фталата свинца.

Таким образом, и в этом случае наблюдается прямая связь между жесткостью и адгезионными свойствами покрытия, что еще раз доказывает значительную роль деформационной составляющей и эффективность управления адгезионной прочностью пластиизольных покрытий путем изменения их жесткости. Достигнутые при этом значения работы отслаивания пластиизольного покрытия на основе сополимера ВХ-АК, спитого окисью кальция, позволяют заключить, что сшивание полимерной матрицы — одно из наиболее перспективных направлений в области разработки высокоадгезионных пластиизолов. Использование разнообразных сивающих агентов сделает возможным получение пластиизольных по-

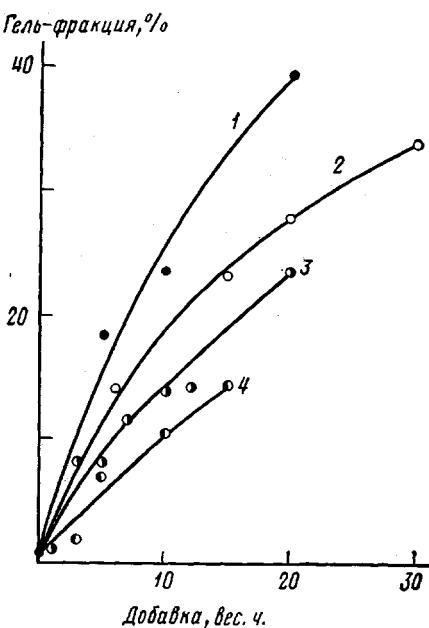


Рис. 4. Влияние MgO (1), CaO (2), ДОФС (3) и PbO (4) на содержание гель-фракции в пленках

покрытий с широким диапазоном эксплуатационных свойств.

Авторы благодарят В. В. Гузеева за ценные замечания при обсуждении материала статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мозжухин В. Б., Гузеев В. В. Пласт. массы, 1977, № 8, с. 28.
2. Гузев В. В., Мозжухин В. Б., Ноэрина Ф. Д., Малинский Ю. М. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 8, с. 612.
3. Мозжухин В. Б., Гузев В. В., Садова С. П., Котенков В. И., Юшкова С. М., Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 729.
4. Карпухина Г. В., Гузев В. В., Мозжухин В. Б., Юшкова С. М., Тагер А. А. В кн.: Тез. докл. В Республиканск. симп. «Поверхностные явления в полимерах». Киев: Наук. думка, 1982, с. 52.
5. Соломон Д. Г. Химия органических пленкообразователей. М.: Химия, 1971. 320 с.
6. Мозжухин В. Б., Гузев В. В., Садова С. П., Федосеев Б. И., Пасманик И. В. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 4, с. 285.
7. Paulik F., Paulik J., Erdey L. Z. Analyt. Chem., 1958, v. 160, № 4, p. 241.

Поступила в редакцию
23.IV.1984