

УДК 678.743:539.37/38

**ТЕРМОДИНАМИКА ДЕФОРМАЦИИ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО  
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА НАПОЛНЕННОГО АЭРОСИЛОМ  
И КАОЛИНОМ**

***В. В. Гузев, Ж. И. Шкаленко, Ю. М. Малинский,***

***В. А. Каргин***

Как было показано в работе [1], введение мелкодисперсной двуокиси кремния — аэросила в пластифицированную поливинилхлоридную композицию приводит к существенному изменению некоторых свойств полимерного материала.

В настоящей работе предпринята попытка изучения природы высокоЭластической деформации пластифицированного поливинилхлорида, наполненного аэросилом и каолином, которые, как известно, различаются химическим составом, а также степенью дисперсности и другими свойствами. Благодаря этим различиям можно ожидать различное влияние аэросила и каолина на упругость наполненного пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ).

**Экспериментальная часть \***

Образцы содержали на 100 вес. ч. ПВХ марки С-75 (мол. вес. 100 000) 50 вес. ч. пластификатора — дидецилфталата, 8 вес. ч. стабилизаторов — двухосновного фталата свинца и двухосновного стеарата свинца и 0,3 вес. ч. антиоксиданта — дифенилпропана. Содержание аэросила и каолина в композиции изменяли от 0 до 25 вес. ч. или для данной рецептуры — от 0 до 13,6 вес. %. Использовали аэросил марки А-175 и каолин марки «Clay M-501» со средним диаметром частиц 0,02 и 1 мк соответственно.

Методика получения смеси компонентов и пленки была аналогична описанной в [1]. Для изучения термоупругих свойств из пленки вырубали полоски шириной 10 мк, толщиной 1 мк, длиной 110 мк. Термоупругие свойства исследовали с помощью релаксометра, описанного в [2]. Температуру образцов изменяли от 20 до 120°. Регулировку температуры осуществляли автоматически с точностью  $\pm 0,2^\circ$ . Предварительными опытами было установлено, что для получения обратимых деформаций в исследуемом интервале температур и удлинений образцы требовали «тренировки», которая заключалась в растяжении при наивысшей температуре опыта (122°), релаксации напряжения, разгрузке и релаксации длины. Остаточная деформация подготовленного таким путем образца при дальнейшем растяжении не превышала 0,05% для ненаполненных образцов и 1,5% для образцов, содержащих 13,6% наполнителя. Было обнаружено, что вследствие испарения пластификатора механические свойства, в частности модуль упругости образцов, выдержанных при 120° в течение нескольких суток, изменялся, это изменение было более заметным для наполненных образцов. Вследствие этого термоупругие свойства образца испытывали лишь один раз. За время одного эксперимента (10—12 час.) модуль упругости вследствие испарения пластификатора изменялся незначительно, что не вносило ощутимой дополнительной ошибки в измерения. Подготовленные таким путем образцы растягивали при 122°. Релаксация напряжения происходила в течение 5—8 час. до постоянного значения.

Исследование зависимости равновесного напряжения от температуры проводили двумя способами — при постоянной длине растянутого образца ( $L = \text{const}$ ) и

\* В экспериментах принимали участие Л. М. Мартынова, Н. П. Уртминцева, Л. В. Медведева.

постоянной степени растяжения ( $\lambda = \text{const}$ ). По первому способу длину растянутого и отрелаксированного образца поддерживали постоянной во всем температурном интервале опыта. По второму способу длину образца при изменении температуры изменяли таким образом, чтобы  $\lambda = L/L_0$  оставалась постоянной, где  $L_0 = f(T)$  — длина нерастянутого образца,  $L$  — длина растянутого образца.  $L$  при любой температуре рассчитывали с помощью коэффициента линейного расширения  $\beta$ , который находили из соотношения  $\beta = a/3$ , где  $a$  — коэффициент объемного теплового расширения.

Тепловое расширение образцов в исследуемом интервале температур изучали с помощью стеклянного капиллярного дилатометра. Образец в виде кусочков пленки в дилатометре был погружен в силиконовое масло, которое, как было предварительно установлено, не вызывает набухания исследованных материалов. При нагревании изменялся уровень силиконового масла в капилляре. Величину  $a$  исследуемого полимерного образца рассчитывали, зная  $a$  силиконового масла, который определяли заранее.

Коэффициенты объемного теплового расширения исследованных образцов  $a$  в интервале температур 25—100° равны: без наполнителя  $6,1 \cdot 10^{-4}$ ; с 13,6 вес. % аэросила  $5,7 \cdot 10^{-4}$ ; с 13,6 вес. % каолина  $5,8 \cdot 10^{-4}$ .

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны термоупругие кривые изученных образцов при  $L = \text{const}$ , растянутых на различную величину и подвергнутых релаксации при 122°. Видно, что характерной особенностью всех кривых является наличие минимума, причем по мере увеличения деформации наклон правой ветви кривых возрастает, а температура минимума понижается.

Для установления причины минимума на кривых нами была изучена зависимость механических потерь образцов в широком интервале температур при частоте 0,3 периода/мин на приборе ДИП-2, являющемся модернизированным вариантом прибора, описанного в [3]. Для этих опытов из кусочков пленки прессовали таблетки диаметром и высотой 10 мм. Из рис. 2 видно, что интервал перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние довольно значителен ( $-15 - +80^\circ$ ), причем из сравнения рис. 1, а и 2 можно заключить, что температура минимума кривых рис. 1, а и б приблизительно соответствует верхней температуре интервала перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Очевидно, изменение знака наклона термоупругих кривых в переходной области обусловлено резким изменением скорости релаксационных процессов. При понижении температуры вследствие стремления образца к сокращению в нем возникают дополнительные напряжения, скорость релаксации которых в переходной области значительно ниже, чем в высокоэластичном состоянии. Из сравнения рис. 1, а и б видно, что наклон кривых при температурах, лежащих ниже температуры минимума, больше для наполненных образцов. Это свидетельствует о том, что скорость релаксационных процессов в переходной области для наполненных образцов ниже, чем ненаполненных.

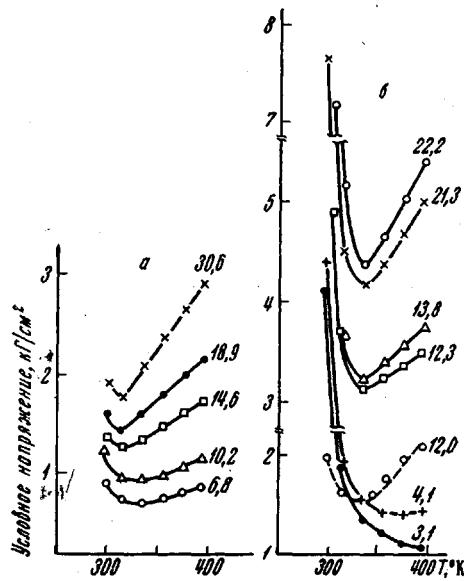


Рис. 1. Зависимость напряжения от температуры ненаполненных (а) и наполненных (б) образцов при  $L = \text{const}$ . Цифры у кривых соответствуют относительному удлинению: сплошные линии — аэросил, пунктирная — каолин

На рис. 3 показано понижение температуры минимума при увеличении деформации наполненных и ненаполненных образцов. Это понижение можно объяснить следующим образом. С увеличением деформации или растягивающего напряжения возрастает и скорость релаксационных процессов, стремящихся уменьшить это напряжение. Очевидно, что для замедления этих более интенсивных релаксационных процессов необходима более низкая температура, чем для случая образца, растянутого на малую величину.

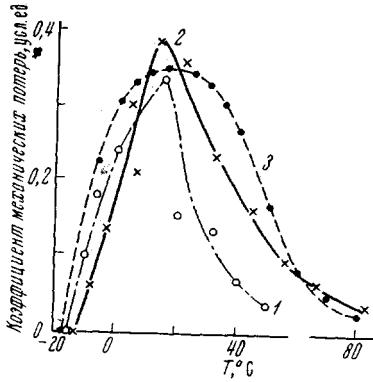


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость коэффициента механических потерь от температуры образцов:  
1 — без наполнителя; 2 — с 13,6 вес.% каолина; 3 — с 13,6 вес.% аэросила

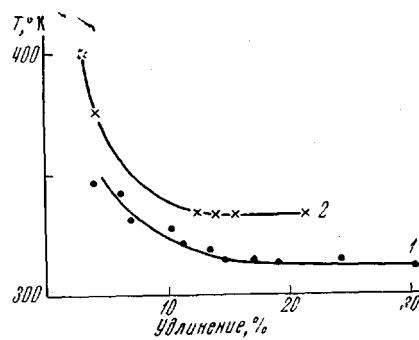


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $T_{\min}$  от величины деформации образцов  
1 — без наполнителя; 2 — 25 вес. ч. аэросила

Известно [4], что из зависимости равновесного напряжения от температуры при  $L = \text{const}$  можно рассчитать изменение внутренней энергии и энтропии при растяжении. Уравнение состояния растянутого при этих условиях образца можно представить в виде

$$f = \left( \frac{\partial U}{\partial L} \right)_{V,T} - T \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_{V,T} = \left( \frac{\partial U}{\partial L} \right)_{V,T} + T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V,L}, \quad (1)$$

где  $f$ ,  $U$ ,  $S$ ,  $V$ ,  $L$ ,  $T$  — равновесное напряжение, внутренняя энергия, энтропия, объем, длина и температура образца соответственно.

Экспериментально определяемой величиной является  $(\partial f / \partial T)_{V,L}$ , которая связана с  $(\partial f / \partial T)_V$  следующим соотношением [5]:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V,T} = \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P,L} + \frac{fa}{\lambda^3 - 1}, \quad (2)$$

где  $a$  — коэффициент объемного теплового расширения и  $\lambda$  — степень растяжения.

Значение  $(\partial f / \partial T)_{V,L}$  можно также получить из приближения [4]

$$\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V,L} \approx \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P,\lambda} \quad (3)$$

В последнем случае эксперимент необходимо проводить при  $\lambda = \text{const}$ . Согласно [5], приближение (3) может быть представлено в виде равенства

$$\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V,L} = \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P,\lambda} - \frac{fa}{3} \quad (4)$$

Уравнения (2) и (4) являются точными при условии применимости Гауссовой модели полимерной сетки [5, 6], что не доказано для исследуемых в настоящей работе образцов.

Эксперименты при условии  $L = \text{const}$  более просты по сравнению с условием  $\lambda = \text{const}$ , однако можно предположить, что условие  $\lambda = \text{const}$  отвечает лучшим возможностям достижения равновесных значений напряжения.

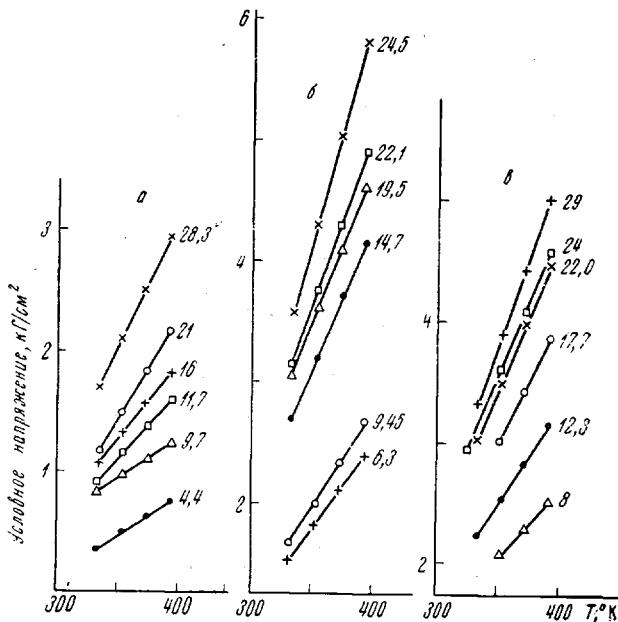


Рис. 4. Зависимость равновесного напряжения от температуры ненаполненных образцов (a), наполненных аэросилом (b) и каолином (c) при  $\lambda = \text{const}$ . Цифры у кривых соответствуют относительному удлинению

жения, так как введение поправки на тепловое расширение исключает возникновение напряжений за счет стремления образца сократиться при охлаждении. Для выбора наилучших с точки зрения конечных результатов условий опытов целесообразно было проверить оба условия проведения эксперимента.

Таблица 1

$f_u$  и  $f_s$  при  $80^\circ$  для образцов без наполнителя

Удлинение, %	Уравнение (2)		Уравнение (3)	
	$f_u$	$f_s$	$f_u$	$f_s$
10	-1,13	2,16	-2,06	3,0
15	-1,63	3,06	-2,85	4,12
20	-2,16	4,06	-3,65	5,24
30	-3,34	5,63	-5,25	7,47

На рис. 4 представлены термоупругие кривые исследованных образцов при условии  $\lambda = \text{const}$ . Минимум на кривых при таком условии эксперимента отсутствовал. Этот факт еще раз подтверждает, что изменение знака наклона кривых на рис. 1 обусловлено резким замедлением релаксационных процессов при охлаждении образцов до температуры интервала перехода из высокоэластического в стеклообразное состояние.

Следует отметить, что даже при условии  $\lambda = \text{const}$  одна и та же ошибка, допускаемая при корректировке длины растянутого образца, вызывает в переходной области ошибку в определении напряжения в  $\sim 10$  раз большую по сравнению с ошибкой в высокотемпературной области ( $80-120^\circ$ ). Поэтому для расчета изменения термодинамических функций при растяжении были использованы данные, полученные в интервале температур выше температуры минимума (рис. 1). Оказалось, что энтропийная компонента, найденная с помощью уравнения (2), для всех изученных образцов меньше, чем найденная с помощью уравнения (3), а энергетическая компонента — наоборот. Вышеуказанное можно продемонстрировать табл. 1.

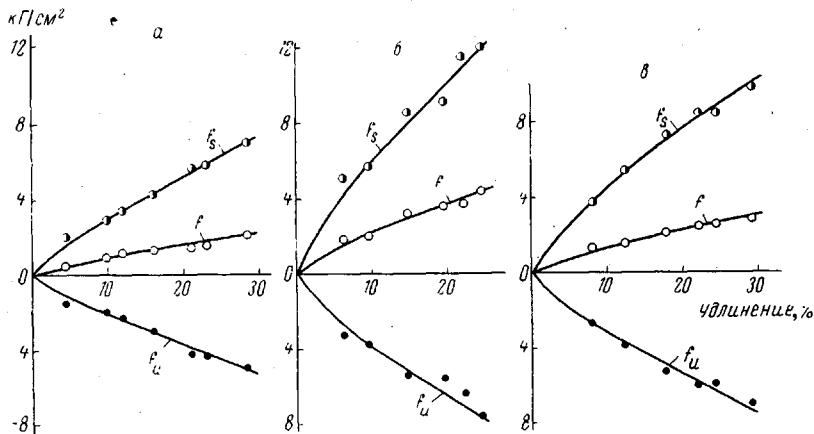


Рис. 5. Изменение напряжения  $f$ , энергетической  $f_u$  и энтропийной  $f_s$  компонент при растяжении образцов без наполнителя (а), образцов, содержащих 13,6 вес.% аэросила (б) и 13,6 вес.% каолина при  $80^\circ$  (с)

Это различие, обусловленное большим наклоном термоупругих кривых при условии  $\lambda = \text{const}$  по сравнению с наклоном кривой при  $L = \text{const}$ , вычисленным по уравнению (2), свидетельствует о том, что для исследуемой системы даже в высокоэластическом состоянии напряжения, возникающие при охлаждении образца при условии  $L = \text{const}$ , не успевают отрелаксировать за время опыта.

Итак, проведенные эксперименты показали, как и предполагалось, что условие  $\lambda = \text{const}$  отвечает более равновесному состоянию растянутого образца по сравнению с условием  $L = \text{const}$ .

Изменения энтропийной и энергетической компонент, а также равновесного напряжения при растяжении при условии  $\lambda = \text{const}$  показаны на рис. 5. Из рис. 5 видно, что при растяжении энтропийная компонента  $f_s = -T(\partial f / \partial T)_{P, L} = -T(\partial S / \partial L)_{V, T}$  возрастает, т. е. энтропия уменьшается. Внутренняя энергия также уменьшается.

Полученную картину можно объяснить следующим образом. Известно [7], что ПВХ, образующийся при полимеризации, морфологически представляет собой сложную конструкцию из глобуллярных образований, которые могут сохраняться при переработке в присутствии пластификаторов [8]. По всей вероятности, глобуллярная морфология ПВХ обуславливает наличие в конденсированной полимерной фазе значительной доли макромолекул со свернутыми конформациями. Растяжение образца, очевидно, приводит к разворачиванию таких макромолекул, что вызывает обеднение их конформационного набора (уменьшение энтропии). С другой стороны, можно считать, что разворачивание свернутых макромолекул полярного полимера, каковым является ПВХ, приводит к увеличению межмолекулярного взаимодействия, а это вызывает уменьшение внутрен-

ней энергии образца. На возможность такого уменьшения энергетической составляющей напряжения при растяжении имеется указание в [9]. Можно далее предположить, что увеличение межмолекулярного взаимодействия при растяжении вызывает кристаллизационные процессы в пластифицированном ПВХ. Возможность кристаллизации ПВХ при растяжении отмечена в [10]. Кристаллизационные процессы в свою очередь вносят дополнительный вклад в уменьшение энтропии и внутренней энергии при растяжении.

Таким образом, уменьшение энтропии можно объяснить ориентационными процессами при растяжении. Уменьшение внутренней энергии объясняется увеличением межмолекулярного взаимодействия в результате разворачивания макромолекул ПВХ.

При растяжении образцов пластиков, наполненных аэросилом (рис. 5, б) и каолином (рис. 5, в), как и для ненаполненного образца, наблюдается уменьшение внутренней энергии и энтропии.

По данным рис. 5, а—в были вычислены относительные вклады изменений внутренней энергии и энтропии в растягивающее напряжение. Результаты сведены в табл. 2.

Из табл. 2, так же как и из рис. 5, видно, что вклад изменения внутренней энергии в равновесное напряжение представляет для всех исследованных образцов отрицательную величину. Однако для образцов, наполненных аэросилом, относительная доля уменьшения внутренней энергии меньше, чем для образцов, ненаполненных и наполненных каолином.

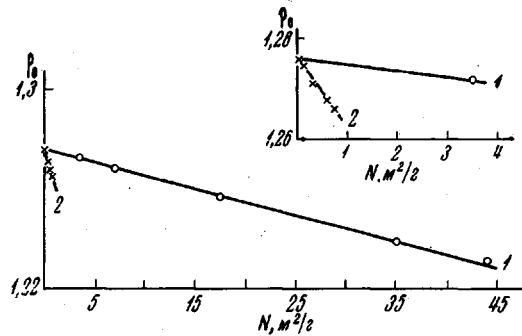


Рис. 6. Зависимость плотности полимерной фазы наполненного ПВХ от величины поверхности введенного наполнителя ( $N$ ): 1 — аэросил, 2 — каолин

Таблица 2

Вклад энергетической и энтропийной составляющих в растягивающее напряжение для ненаполненной и наполненной систем

Удлинение, %	Без наполнителя		С аэросилом		С каолином	
	$f_u/f$	$f_s/f$	$f_u/f$	$f_s/f$	$f_u/f$	$f_s/f$
5	-2,6	3,6	-1,7	2,7	-2,9	3,9
10	-2,2	3,2	-1,7	2,7	-2,5	3,5
15	-2,3	3,3	-1,7	2,7	-2,4	3,4
20	-2,3	3,3	-1,7	2,7	-2,4	3,4
25	-2,4	3,4	-1,8	2,8	-2,4	3,4
30	—	—	—	—	-2,4	3,4
Среднее арифметическое	-2,4	3,4	-1,7	2,7	-2,5	3,5

Причина такого различия в поведении наполнителей, очевидно, заключается в различной величине взаимодействия полимер — наполнитель. Согласно [11], взаимодействие наполнителя с полимером можно обнаружить по уменьшению плотности молекулярной упаковки полимера с увеличением концентрации наполнителя.

Нами была вычислена плотность полимерной части ( $\rho_0$ ) в ненаполненном материале, исходя из плотности наполненного образца ( $\rho_1$ ) и плот-

ности наполнителя ( $\rho_2$ ), по формуле

$$\rho_0 = \frac{\rho_1 - \rho_2 n}{1 - n},$$

где  $n$  — объемная доля наполнителя в полимерном образце. Плотность наполнителей находили с помощью пикнометра, в который помещали смесь наполнителя и метанола, полученную под вакуумом. Плотности аэросила и каолина, найденные таким путем, оказались равными  $2,431$  и  $2,562 \text{ г}/\text{см}^3$  соответственно. Плотность полимерных образцов определяли методом флотации кусочков пленки в среде водного раствора хлористого цинка. Концентрация аэросила и каолина в наполненных образцах изменялась от 0 до 24 вес. %.

На рис. 6 показана зависимость  $\rho_0$  от величины поверхности наполнителя, отнесенной к 1 г наполненного образца. Площади поверхностей аэросила и каолина рассчитывали из величин их удельных поверхностей, равных  $175$  и  $3 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно.

Из рис. 6 видно, что при возрастании величины поверхности наполнителя в наполненном ПВХ (на которой осуществляется взаимодействие полимера с наполнителем)  $\rho_0$  падает в случае каолина больше, чем в случае аэросила. Этот результат показывает, что взаимодействие наполнителя с пластифицированным ПВХ, приходящееся на единицу поверхности каолина, больше, чем на единицу поверхности аэросила.

Вернемся теперь к результатам, сведенным в табл. 2, и попытаемся объяснить их с учетом только что сделанного вывода о большей активности поверхности каолина. При растяжении образца ПВХ, как уже отмечалось выше, происходит замена внутримолекулярных ван-дер-ваальсовых связей на межмолекулярные. В наполненном полимере часть межмолекулярных связей осуществляется через наполнитель. Если поверхность наполнителя мало активна по отношению к ПВХ, то очевидно, что в этом случае при растяжении доля уменьшения внутренней энергии будет меньше, чем в случае наполнителя с активной поверхностью. Следовательно, с учетом этого рассуждения и результатов измерения плотности можно считать, что доля уменьшения внутренней энергии в случае каолина больше, чем в случае аэросила по той же причине, что взаимодействие пластифицированного ПВХ с поверхностью каолина больше, чем с поверхностью аэросила.

Авторы благодарят В. Л. Балакирскую за помощь при определении плотности порошкообразных наполнителей.

### Выводы

1. Изучены термоупругие свойства ненаполненных и наполненных аэросилом и каолином образцов пластифицированного поливинилхлорида.
2. Рассчитано изменение энтропии и внутренней энергии при растяжении исследованных образцов.
3. Взаимодействие наполнителя с пластифицированным поливинилхлоридом, приходящееся на единицу поверхности наполнителя, больше в случае каолина, чем в случае аэросила.

Поступила в редакцию  
26 XII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Гузев, Ю. М. Малинский, М. Н. Рафиков, Г. П. Малышева, В. С. Ковалчук, Пласт. массы, 1969, № 2, 60.
2. В. В. Гузев, Ю. М. Малинский, Заводск. лаб., 29, 1373, 1963.
3. Г. М. Бартенев, Н. М. Новикова, Каучук и резина, 1960, № 7, 28.
4. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
5. P. J. Flory, A. Ciferri, C. A. J. Hoeve, J. Polymer Sci., 45, 235, 1960.

6. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5222, 1956.
7. Д. Н. Борт, Диссертация, 1965.
8. В. В. Гузев, Д. Н. Борт, С. И. Передеева, Коллоидн. ж., 33, № 2, 1971.
9. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 441.
10. К. Хосода, Корё кагаку дзасси, 63, 1643, 1960.
11. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова Думка», 1967.

---

**THERMODYNAMICS OF THE DEFORMATION OF PLASTICIZED  
POLYVINYLCHLORIDE, FILLED WITH AEROSIL AND KAOLIN**

*V. V. Guzeev, Zh. I. Shkalenko, Yu. M. Malinsky, V. A. Kargin*

**Summary**

The changes in internal energy and entropy during the stretching of plasticized filled and unfilled polyvinylchloride were studied by investigation of the dependency of equilibrium stress on the temperature. On the basis of thermodynamic data and studying the density it was shown that the surface of kaolin is more active towards plasticized polyvinylchloride than the surface of aerosil.