

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

# СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1975

УДК 539.3 : 541.64

## ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЕМА НАПОЛНЕННОГО ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРИ ДЕФОРМАЦИИ

*В. В. Гузеев, А. Г. Булучевский, М. Н. Рафиков,  
Ю. М. Малинский*

Изучено поведение при растяжении пластифицированного поливинилхлорида, наполненного различными наполнителями. Показано, что при растяжении, начиная с некоторого напряжения, происходит увеличение удельного объема наполненных образцов, что объясняется образованием вакуолей, вызванных отрывом полимера от частиц наполнителя. Величина напряжения, при котором происходит отрыв, зависит от активности поверхности наполнителя к поливинилхлориду.

Во многих случаях изделия из полимерных материалов, в частности изделия из пластифицированного ПВХ, при эксплуатации подвергаются значительным деформациям. В связи с этим, поскольку в пластифицированных материалах ПВХ все шире используются различные наполнители, подробное изучение поведения наполненных образцов при растяжении представляет не только научный, но и большой практический интерес.

Исследование объемных эффектов при растяжении наполненных полимеров дает одну из количественных характеристик взаимодействия полимера с наполнителем [1].

Установлено [2], что в процессе растяжения пластифицированных композиций ПВХ (пластизолей), наполненных стеклянными шариками, при некотором напряжении начинается увеличение объема образца, которое объясено образованием вакуолей (пустот) вокруг частиц наполнителя из-за разрушения связей полимер – наполнитель. В ненаполненных композициях ПВХ изменение объема образцов при растяжении не происходило.

В настоящей работе изучено поведение при растяжении пластифицированного ПВХ, наполненного каолином и мелом, имевшим практически одинаковую степень дисперсности и форму частиц.

Испытания проводили при комнатной температуре ( $21 \pm 2^\circ$ ). Образцы для испытаний получали следующим способом. ПВХ марки С-70, пластификатор (диоктилфталат), стабилизаторы (двуосновный фталат свинца и стеарат кальция), антиоксидант (дифенилолпропан) и наполнитель смешивали в лабораторном смесителе при  $90-100^\circ$  в течение 40–50 мин. Из приготовленной таким образом смеси вальцеванием при  $170^\circ$  в течение 10 мин. получали пленку толщиной 1–1,5 мм. Пленку измельчали в гранулы, из которых на лабораторном экструдере (отношение длины шнека к диаметру равно 12) при температуре расплава  $170^\circ$  получали образцы для испытания в виде жгута диаметром 5 мм. На разрывной машине М-100 [3] при скорости растяжения 5 мм/мин образец растягивали на 10–15%, после чего растяжение прекращали и выдерживали образец в растянутом состоянии в течение 20 мин. Это время было достаточным для завершения наиболее быстрых релаксационных процессов. После каждого 20 мин. выдержки регистрировали нагрузку на образец и его геометрические размеры. Длину образца измеряли катетометром КМ-6, а диаметр – измерительным микроскопом МИ-1, который при помощи специального приспособления закрепляли на разрывной машине. Такое периодическое растяжение

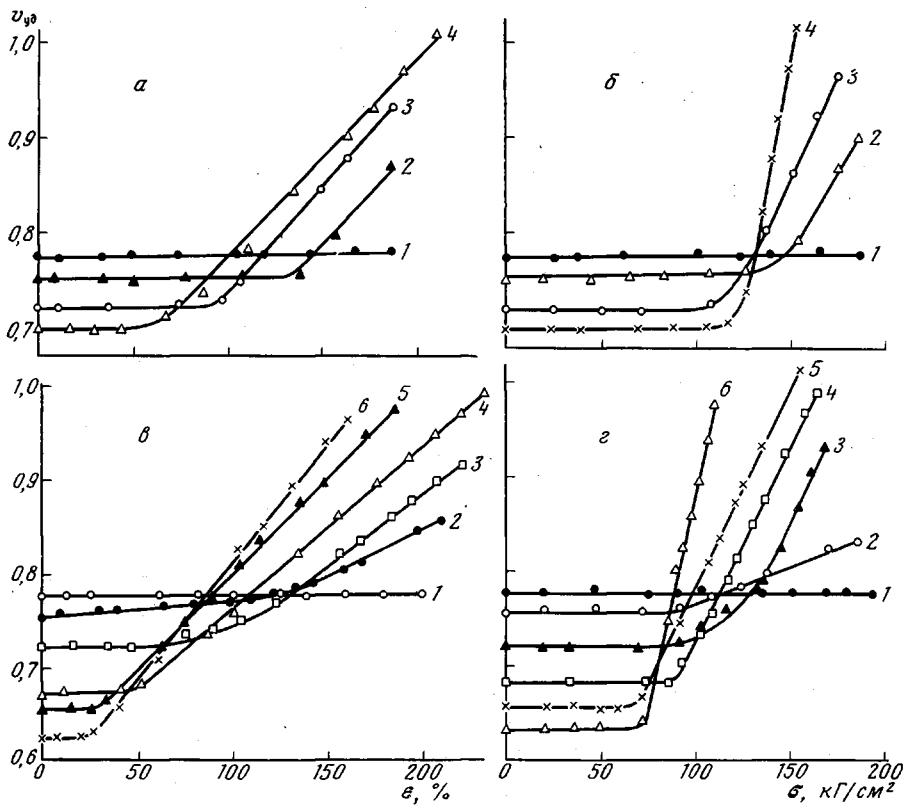


Рис. 1. Зависимость  $v_{ud}$  образцов, наполненных каолином (а, б) и мелом (в, г), от удлинения  $\epsilon$  (а, в) и напряжения  $\sigma$  (б, г) при количествах наполнителя, равных 0 (1); 10 (2); 25 (3); 50 (4); 75 (5) и 100 вес. ч. (6)

с остановками повторяли вплоть до разрушения образца. Исходя из геометрических размеров и плотности образцов (до начала растяжения), рассчитывали их удельный объем  $v_{ud}$  при различных удлинениях  $\epsilon$  и напряжениях  $\sigma$ .

Рассмотрим зависимость  $v_{ud}$  образца от удлинения. В случае ненаполненных образцов (рис. 1)  $v_{ud}$  не зависит от деформации. В случае наполненных образцов (рис. 1, а, в, кривые 2–6)  $v_{ud}$  вначале также не зависит от  $\epsilon$ . Однако начиная с некоторого значения  $\epsilon$ , при определенном  $\sigma$  наблюдается заметное увеличение  $v_{ud}$ , что, очевидно, обусловлено образованием вакуолей в результате отслоения полимера от частиц наполнителя. Видно, что с ростом концентрации наполнителей отслоение полимера от наполнителя начинается при меньших удлинениях. Пересчет удлинения наполненных образцов на удлинение полимерной фазы [4] не изменяет характера этой закономерности.

Напряжение, при котором происходит отрыв полимера от поверхности наполнителя, характеризует прочность адгезионной связи полимер – наполнитель и при невысокой концентрации наполнителя не должно зависеть от нее. Действительно, как видно из рис. 1, б, при всех исследованных концентрациях каолина увеличение  $v_{ud}$ , т. е. отрыв полимера от частиц наполнителя, происходит практически при близких значениях напряжения ( $120 \text{ kG}/\text{cm}^2$ ). Как видно из рис. 1, г, в случае другого наполнителя (мела) отрыв полимера от частиц наполнителя происходит при значительно меньшем, чем в случае каолина, напряжении и также не зависит от концентрации наполнителя.

Таким образом, прочность адгезионной связи полимера с наполнителем в случае каолина значительно больше, чем в случае мела.

Следует отметить, что образование вакуолей — процесс обратимый. Так, если испытанные образцы после снятия напряжения отжечь при  $120^\circ$  в течение 3 час., то исходный объем восстанавливается, что свидетельствует о полном исчезновении вакуолей. При повторном растяжении образцов после отжига увеличение объема и, следовательно, образование вакуолей начинается при тех же  $\epsilon$  и  $\sigma$ , что и до отжига.

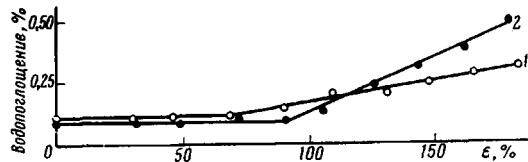


Рис. 2. Зависимость водопоглощения от  $\epsilon$  образцов, наполненных 25 вес. ч. мела (1) и каолина (2)

Итак, при некотором  $\epsilon$  наполненных образцов, зависящем от концентрации наполнителя и его природы, происходит образование вакуолей, вызванное отрывом полимера от частиц наполнителя. Следует ожидать, что отслаивание должно приводить к изменению ряда свойств материала, например, диэлектрических, водопоглощения, масло-бензостойкости и др. На рис. 2 приведена зависимость водопоглощения наполненных образцов, выдержанных в растянутом состоянии в дистиллированной воде при комнатной температуре в течение 24 час. Предварительно было показано, что  $v_{уд}$  растянутых образцов при выдержке в воздухе в растянутом состоянии в течение 3 суток не изменялся. Как видно из рис. 2, водопоглощение сначала не зависит от величины деформации, но, начиная с некоторого значения удлинения, водопоглощение возрастает. При этом удлинение, соответствующее началу роста водопоглощения, близко по значению к удлинению, при котором начинается увеличение  $v_{уд}$  (рис. 1, а, в).

Таким образом, исследуя зависимость водопоглощения от степени растяжения, можно определить начало отслаивания полимера от поверхности наполнителя.

Исследованные явления необходимо учитывать при эксплуатации подвергающихся большим деформациям изделий из наполненного ПВХ. Однако при малых содержаниях наполнителей (до 10 вес. ч.), как мы видели выше, даже при достаточно больших деформациях, увеличение  $v_{уд}$ , т. е. образование вакуолей, незначительно, что, по-видимому, мало отразится на свойствах материала.

Поступила в редакцию  
10 X 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967, стр. 188.
2. T. Smith, Trans. Soc. Rheol., 3, 115, 1959.
3. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954.
4. E. Nielsen, J. Appl. Polymer Sci., 10, 97, 1966.