

УДК 541.64:539.55

**О ВЛИЯНИИ ДИСПЕРСНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ  
НА ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

***B. B. Гузеев, M. H. Рафиков, Ю. М. Малинский***

Изучено влияние размеров частиц наполнителей на вязкость расплавов поливинилхлорида (ПВХ). Показано, что при некотором размере частиц наблюдается аномальное снижение вязкости расплавов ПВХ при малых концентрациях наполнителя. Полученные результаты объяснены с точки зрения структурной модели аморфных полимеров.

Как показано еще в работах Эйнштейна и Гута, добавление к жидкостям [1] и расплавам полимеров [2] твердых частиц (вследствие гидродинамического эффекта) всегда должно приводить к увеличению вязкости жидкости пропорционально объемной доле твердых частиц. В ряде случаев степень повышения вязкости значительно выше, чем это следует из закона Гута, что объясняется образованием вокруг частиц наполнителя адсорбированного слоя полимера, приводящего к увеличению эффективной объемной доли наполнителя [3, 4]. Величина повышения вязкости зависит от природы и размеров частиц наполнителя [5, 6].

Однако в работах [7, 8] отмечен противоположный эффект. При введении в полиизобутилен (ПИБ) наполнителя — лавсанового волокна определенных размеров температура текучести ПИБ снижалась. Авторы объяснили этот факт действием наполнителя на вторичные структуры ПИБ, соизмеримые по величине с волокнами наполнителя.

Некоторое понижение температуры текучести полистирола (ПС) при введении малых количеств бентонита (до 7 %) отмечено также в работе [9], однако авторы, отметив, что бентонит является неактивным наполнителем по отношению к ПС, не дали удовлетворительного объяснения этому интересному явлению понижения температуры текучести. В этой же работе найдено, что температура текучести ПММА монотонно возрастает при увеличении содержания бентонита, являющегося в данном случае активным наполнителем.

В работе [10] изучено влияние ряда наполнителей на вязкость расплавов ПС, ПЭ и полибутиадиенового каучука. Наблюданное уменьшение вязкости расплава при концентрации наполнителей, не превышающей 0,5 об. %, было объяснено увеличением свободного объема полимера в результате взаимодействия его с поверхностью наполнителя.

В настоящей работе изучено влияние на вязкость расплава пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ) наполнителей одинаковой химической природы, различающихся размерами частиц — аэросила А-175 (0,02 мкм), белой сажи БС-30 (0,12 мкм) и кварцевого порошка (несколько микрометров). Форма частиц аэросила и белой сажи шарообразная, кварцевого порошка — неправильные многоугольники.

Образцы для испытания готовили следующим образом. Композицию, состоящую из супензионного ПВХ марки С-70, пластификатора — диоктилсебацината (ДОС) или диоктилфталата (ДОФ) в количестве 50 вес. ч. на 100 вес. ч. ПВХ, свинцовых стабилизаторов и наполнителя, смешивали в смесителе при 95–100° в течение 30 мин.

Из полученной порошкообразной смеси вальцеванием при 165–170° в течение 5–6 мин. готовили пленку, измельчали ее ножницами и загружали в резервуар вискозиметра. Вязкость определяли на капиллярном вискозиметре постоянного давления при 170° и напряжении сдвига  $1 \cdot 10^6$  дин/см<sup>2</sup>. Диаметр капилляра составлял 3 мм, длина – 60 мм.

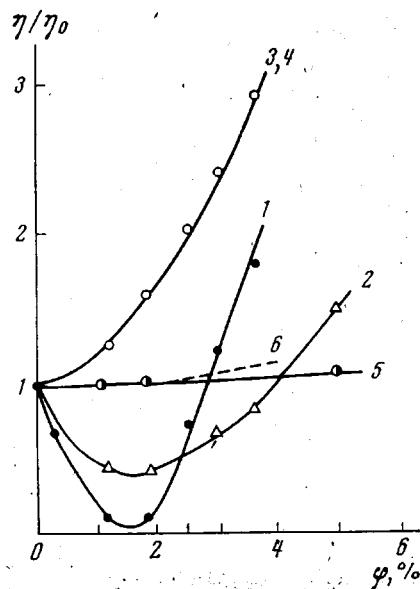
Из рисунка видно, что характер зависимости вязкости расплавов ПВХ от концентрации наполнителей резко отличается для аэросила и белой сажи. Введение А-175 приводит к монотонному возрастанию вязкости, значительно более крутому, чем это диктуется законом Гута [11].

При использовании в качестве пластификаторов ДОС наполнение БС-30 в области малых концентраций (до 2 об. %) вызывает резкое падение (на порядок величины) вязкости расплава. При использовании в качестве пластификатора ДОФ также наблюдается понижение вязкости с увеличением концентрации БС-30 до 2 об. %. Однако в этом случае эффект снижения вязкости меньше. Таким образом, при использовании в качестве наполнителя БС-30 в пластифицированных ПВХ-композициях наблюдается аномальный эффект снижения вязкости расплава при концентрациях наполнителя менее 2 об. %.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. В работе [12] показано, что при переработке пластифицированного ПВХ через расплав сохраняются глобулярные образования, характерные для исходной структуры ПВХ. Размеры этих структур не превышают 1 мкм. Сохранение исходной структуры указывает на прочность глобулярных образований, формирующихся при полимеризации, которые, по-видимому, можно рассматривать как проявление доменной структуры ПВХ, что согласуется с предложенной Аржаковым, Бакеевым, Кабановым [13] моделью строения аморфных полимеров.

Если размеры частиц наполнителя соизмеримы с размерами межструктурных областей, то частицы наполнителя, равномерно распределяясь в этих областях, раздвигают глобулярные образования, которые можно отождествить с доменами [13], и разрывают часть связей между ними.

Благодаря этому при малом содержании наполнителя и относительно малой его активности по отношению к ПВХ глобулярные образования (домены) получают большую свободу перемещения при течении, чем в отсутствие наполнителя. Это должно приводить к снижению вязкости системы. В то же время при наполнении вязкость расплава полимера должна возрастать за счет гидродинамического эффекта [2] и образования связей типа полимер – наполнитель. При малом наполнении это повышение вязкости мало и доминирует эффект падения вязкости. При дальнейшем наполнении увеличение эффекта падения вязкости за счет «раздвижения» доменов и разрыва связей между ними, по-видимому, заканчивается и начинает превалировать нарастание вязкости за счет увеличения числа связей полимер – наполнитель и гидродинамического эффекта.



Зависимость относительной вязкости расплава от объемной доли БС-30 (1, 2); А-175 (3, 4) и кварцевого порошка (5) с пластификаторами ДОС (1, 3) и ДОФ (2, 4, 5); 6 – теоретическая кривая, рассчитанная по закону Гута

Если размеры частиц наполнителя значительно меньше размеров междоменных (межглобулярных) областей, как в случае аэросила, то он распределяется между доменами и при этом практически не происходит изменения расстояний между ними, а также «выдергивания» из доменов проходных цепей или их разрыва. В этом случае отсутствует эффект понижения вязкости, и вязкость системы монотонно возрастает с увеличением концентрации наполнителя.

Следует объяснить различие в поведении смесей, содержащих ДОС и ДОФ.

Поскольку растворяющая способность ДОФ значительно больше, чем ДОС [14], то размеры и доля доменов в случае ДОФ должны быть меньше, чем в случае ДОС. Соответственно доля проходных цепей в случае ДОФ будет больше, чем в случае ДОС. По этой причине доля доменов, подвергнутых действию частиц наполнителя (раздвижение и выдергивание проходных цепей), оказывается меньше, чем в случае ДОС. В результате величина падения вязкости расплава ПВХ при одной и той же концентрации БС-30 должна быть меньше для смесей, содержащих ДОФ, по сравнению со смесями, пластифицированными ДОС, что и наблюдается в эксперименте (рисунок, кривые 1, 2).

Незначительное влияние на вязкость расплава ПВХ крупнодисперсного кварцевого наполнителя (кривая 5) можно объяснить следующим образом. Как уже указывалось, из-за раздвижения доменов и выдергивания проходных цепей при размерах частиц наполнителя, близких к размерам междоменных областей, должен проявляться эффект снижения вязкости расплава. Величина этого эффекта при одной и той же концентрации и активности наполнителя по отношению к полимеру пропорциональна числу частиц наполнителя, так как с увеличением числа частиц увеличивается число доменов, подвергнутых действию наполнителя. Поскольку при одной и той же концентрации число частиц обратно пропорционально кубу диаметра частиц, в случае крупнодисперсного кварцевого наполнителя эффект снижения вязкости должен быть незначительным. При этом из-за малой общей поверхности и эффект повышения вязкости за счёт взаимодействия полимер – наполнитель будет также незначителен.

В результате в этом случае должно наблюдаться повышение вязкости при наполнении приблизительно согласно закону Гута. Действительно, при наполнении кварцевым порошком с размерами частиц порядка нескольких микрометров вязкость повышается практически по закону Гута (кривые 5 и 6).

Найденные закономерности, по-видимому, могут проявляться и для других полимеров и наполнителей.

Поступила в редакцию  
12 XII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Einstein, Ann. Phys., 19, 289, 1906.
2. E. Guth, J. Appl. Phys., 16, 20, 1945.
3. Г. М. Бартенев, Н. В. Захарченко, Коллоидн. ж., 24, 121, 1962.
4. Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Л. И. Иванова, Г. В. Виноградова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1886, 1966.
5. Т. М. Исмайлов, Г. В. Сагалаев, Пласт. массы, 1966, № 4, 44.
6. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967, стр. 191.
7. Т. И. Соголова, Т. К. Метельская, Высокомолек. соед., 3, 1428, 1961.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Метельская, Высокомолек. соед., 4, 601, 1962.
9. И. А. Усков, Ю. Г. Тарасенко, В. И. Суровецев, В. А. Соломко, Сб. Адгезия полимеров, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 31.
10. В. В. Прокопенко, О. К. Петкевич, Ю. М. Малинский, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 214, 389, 1973.
11. В. В. Гузеев, Ю. М. Малинский, М. Н. Рафиков, Г. П. Малышева, В. С. Ковалевчук, Пласт. массы, 1969, № 2, 60.
12. В. В. Гузеев, Д. Н. Борт, С. И. Передереева, Коллоидн. ж., 33, 349, 1971.
13. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., А15, 1154, 1973.
14. К. Тиниус, Пластификаторы, «Химия», 1964, стр. 43.