

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 1

УДК 541.64:539.3:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Гузеев В. В., Шкаленко Ж. И., Малинский Ю. М.

Изучено влияние на термодинамику высокоэластической деформации ПВХ ряда наполнителей, различающихся как природой, так и величиной поверхности. По своему влиянию на термодинамические компоненты напряжения исследованные наполнители разделены на две группы: 1 – полярные активные наполнители, влияющие как на энергетическую, так и на энтропийную компоненты напряжения; 2 – неполярные наполнители, приводящие в основном к конформационным изменениям в полимере. В небольших количествах при малых деформациях наполнители группы 1 способствуют структурированию ПВХ, при больших концентрациях наполнитель является «ингибитором» процесса структурирования. Наполнители группы 2 не оказывают влияния на процессы структурирования при деформации ПВХ.

Процесс растяжения полимеров, особенно в высокоэластическом состоянии, приводит к существенному изменению исходной изотропной структуры вследствие ориентации, способной изменить термодинамическое состояние полимера.

Введение наполнителя благодаря адсорбционному взаимодействию его поверхности с полимером изменяет подвижность полимерных сегментов, что также сказывается на термодинамическом состоянии полимера и на комплексе физико-химических и механических свойств композиционного материала.

Взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя, или адгезия между ними, является одним из существенных факторов, обуславливающих усиление полимеров наполнителями [1].

Из сказанного логически вытекает целесообразность исследования термодинамики высокоэластической деформации наполненных полимеров, что вместе с исследованиями структуры, механических и других свойств должно привести к более глубокому пониманию процессов взаимодействия полимеров с различными наполнителями, а также влияния наполнителей на физико-механические свойства полимерных композиций.

Многочисленными исследованиями была показана большая информативность термодинамического метода исследования процесса растяжения полимеров, несмотря на то что он, давая строгое количественное описание структурных изменений при деформации в терминах энтропии и внутренней энергии, не всегда отвечает на вопрос о конкретном механизме деформации. Последнее ни в коей мере не является недостатком метода, а лишь ограничением, присущим любому эксперименту, основанному на термодинамике.

Как пишет Флори, «конечной целью термодинамического анализа является получение количественных характеристик, которые могут быть интерпретированы физически, особенно в терминах структуры» [2].

Влияние наполнения на термодинамику деформации полимеров исследовано в сравнительно небольшом числе работ [3–7], ценных, однако, тем, что в них предпринята попытка связать механизм усиления резин наполнителями с их влиянием на энергетическую и энтропийную компоненты напряжения.

Влияние наполнения и пластификации на термодинамику деформации ПВХ изучено в наших работах [8–10], в которых было показано, что высокоэластическая деформация ПВХ носит смешанный энтропийно-энергетический характер и что введение некоторых наполнителей и пластификация оказывают существенное влияние на соотношение энтропийной и энергетической компонент напряжения.

Представляло интерес изучить влияние на термодинамику высокоэластической деформации ПВХ наполнителей, различающихся природой и

величиной поверхности, что позволило бы обнаружить некоторые общие закономерности влияния межфазного взаимодействия на термодинамику деформации и механические свойства композиций на основе ПВХ.

Образцы для исследования влияния наполнения на термоэластические свойства композиций содержали на 100 вес. ч. ПВХ 50 вес. ч. дидецилфталата (ДДФ), термостабилизаторы – 7 вес. ч. двухосновного фталата свинца и 1 вес. ч. стеарата свинца, 0,3 вес. ч. антиоксиданта (дифенилпропана) и различное количество наполнителей. Перечень исследованных наполнителей и их некоторые свойства сведены в табл. 1.

В отличие от методики получения зависимости равновесного напряжения ПВХ f от температуры, описанной в нашей работе [8], в настоящей работе была повышена чувствительность силоизмерительного угла прибора, что позволило обнаружить кривизну в зависимости f от T для ненаполненных и большинства наполненных образцов (рис. 1). Исключение представляют образцы,

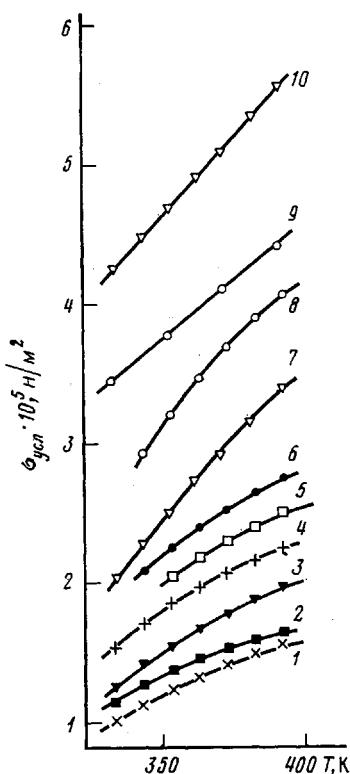


Рис. 1

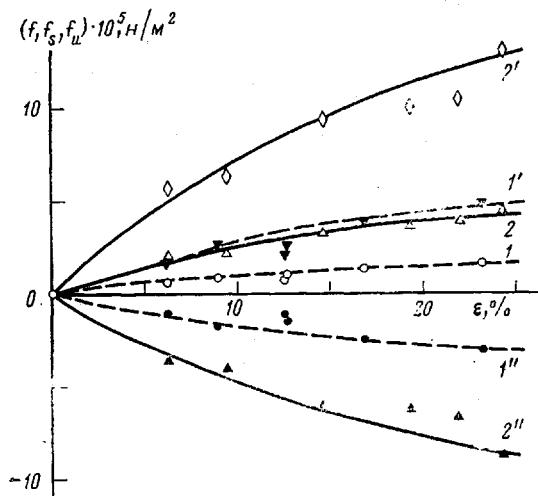


Рис. 2

Рис. 1. Типичные термоэластические кривые пластифицированных композиций (ПВХ : ДДФ = 2 : 1), содержащих 25 (2–8), 50 (9) и 150 вес. ч. наполнителя (10)

Вид наполнителя и величина удлинения: 1 — без наполнителя, 17%; 2 — мел, 16,5%; 3 — кварц, 15,2%; 4 — БС-30, 16,8%; 5 — АМП, 15,1%; 6 — АМ-2, 15,3%; 7 — каолин, 22%; 8 — аэросил А-175, 14,7%; 9 — аэросил А-175, 9,9%; 10 — каолин, 10,7%

Рис. 2. Изменение равновесного напряжения (1, 2), энтропийной (1', 2') и энергетической (1'', 2'') компонент при растяжении пластифицированных композиций (ПВХ : ДДФ = 2 : 1) при $T=80^\circ$ без наполнителя (1, 1', 1''); с 7,4 об.% аэросила А-175 (2, 2', 2'')

содержащие высокие концентрации аэросила А-175 и каолина. С повышением концентрации наполнителей и величины растяжения термоэластические кривые перемещаются вверх по оси напряжений и приобретают больший наклон.

Наблюдаемая кривизна термоэластических кривых может означать, что если растяжение проводили при высокой температуре, то при охлаждении растянутого образца в нем происходит упорядочение, вызывающее дополнительное падение внутренней энергии и энтропии, что выражается в увеличении наклона термоэластических кривых при охлаждении.

Следует заметить, что все структурные процессы, наблюдаемые в этих экспериментах, обратимы.

Наклон касательных к термоэластическим кривым при определенных температурах дает, согласно [2], величину уменьшения энтропии при растяжении, а отрезки, отсекаемые касательными на оси напряжений при $T=0 \text{ K}$, дают величину изменения внутренней энергии или энтальпии при растяжении.

Таблица 1

Некоторые свойства наполнителей

Наполнитель	Строение модифицированной поверхности	Удельная поверхность *, м ² /г	Средний диаметр частиц **, А	Форма частиц	Плотность ***, г/см ³	ГОСТ, ТУ
Аэросил 175		175	150	Сферическая	2,28	ГОСТ 14922-77
Белая сажа ВС-30		38	780	То же	2,02	ГОСТ 18307-72
Кварцевый порошок		0,7	35 000	Неправильная	2,45	
Дегидратированный каолин «Clay M-501»		10	2340	Пластинчатая	2,56	
Мел химически осажденный		3	7250	Неправильная	2,76	ГОСТ 8253-72
Модифицированный аэросил АМ-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CHNH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$	164	188	Сферическая	1,95	ТУ 6-18-221-75
Модифицированный аэросил АМП	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{O} \\ \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	62	515	То же	1,88	ТУ 6-18-221-75

* Авторы благодарят Э. П. Рыбкина и В. Г. Маринина за определение величин удельных поверхностей наполнителей методом БЭТ по адсорбции жидкого азота и М. М. Хому за предоставление образцов модифицированных наполнителей.

** Средний диаметр частиц находили по формуле $d=6/S \rho d^3$, где S — удельная поверхность, ρ — плотность наполнителя.

*** Плотность наполнителей определяли с помощью пикнометра, в который помещали полученную под вакуумом смесь наполнителя и смачивающей его жидкости (метанол, бензол).

Для расчетов энтропийной f_s и энергетической f_u компонент напряжения, как и в работах [5, 6, 8], использованы отношения

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

$$f_u = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{V,T} = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P,\lambda}, \quad (2)$$

где S , U , V , T , L , P , f – энтропия, внутренняя энергия, объем, температура, длина, внешнее давление и равновесное напряжение растянутого образца соответственно; $\lambda = L/L_0$, где L_0 – длина нерастянутого образца при температуре T .

Относительная ошибка в определении f составляла $\pm 3\%$, а в определении f_s и f_u $\pm 5\%$.

На рис. 2 представлена типичная картина изменения равновесного напряжения и его термодинамических компонент при растяжении наполненного и ненаполненного ПВХ. В обоих случаях видно падение внутренней энергии и энтропии при растяжении, что, как указывалось для ненаполненного ПВХ [10], обусловлено процессами ориентации, структурирования и внутримолекулярного перехода гош-транс-конформаций макромолекул ПВХ.

Рассмотрим, как влияет наполнение на f , f_s и f_u . Для наглядности зависимости f , f_s и f_u от величины наполнения при деформации образцов на 10% представлены на рис. 3. Истинное удлинение полимерной матрицы при данных наполнениях и деформациях лишь незначительно отличается от удлинения образца, что не отражается на рассматриваемых результатах.

Из рис. 3 видно, что равновесное напряжение увеличивается при наполнении всеми наполнителями. Кривая f образцов с мелом идет несколько ниже зависимости, рассчитанной по формуле Гута и Смолвуда [11]

$$f = f_0 (1 + 2,5v_2 + 14,1v_2^2) \quad (3)$$

(v_2 – объемная доля наполнителя) до концентрации 15%, а при большей концентрации f становится выше, чем предписывается формулой (3). Кривая f для образцов с кварцевым порошком идет ниже кривой, рассчитанной по формуле Гута – Смолвуда, а кривая f образцов с другими наполнителями – выше расчетной кривой, что свидетельствует об определенной роли поверхностных явлений в увеличении f при наполнении.

Далее из рис. 3 видно, что при наполнении изменяются f_s и f_u , при этом наполнители по своему влиянию на термодинамические компоненты напряжения можно разделить на две группы: первая – наполнители, оказывающие влияние как на энергетическую, так и на энтропийную компоненты напряжения; вторая – увеличивающие энтропийную компоненту и не влияющие или слабо влияющие на энергетическую компоненту.

Наполнители группы 1 – аэросил и каолин – характеризуются наличием сильных полярных (силанольных) групп на поверхности и высокой или средней удельной поверхностью.

Наполнители группы 2 – мел, АМ-2, АМП, кварцевый порошок – характеризуются либо отсутствием полярных групп на поверхности, либо при наличии полярных групп (кварц) – малой удельной поверхностью. Исключение составляет ЕС-30.

Большое влияние аэросила и каолина на f_u и f_s свидетельствует о том, что в присутствии этих наполнителей происходит сильное структурирование ПВХ при растяжении.

Из рис. 3 видно также, что изменения f_u для аэросила и каолина и f_s для аэросила носят экстремальный характер. Очевидно, что при концентрации аэросила 6–7% и каолина 20–25% происходят какие-то изменения в процессе растяжения наполненных образцов. По-видимому,

можно рассматривать деформацию ПВХ, содержащего меньше ~5% аэросила или ~20% каолина, как растяжение матрицы полимера, содержащей разобщенные частицы наполнителя с иммобилизованным поверхностью граничным слоем полимера или разобщенные агломераты и короткие цепочки таких частиц. При больших концентрациях частицы указанных наполнителей, по-видимому, образуют либо пространственную

цепочечную структуру (аэросил), либо каркас (каолин), в которых граничные слои полимера вокруг каждой частички слились в единую систему иммобилизованного поверхностью наполнителя полимера.

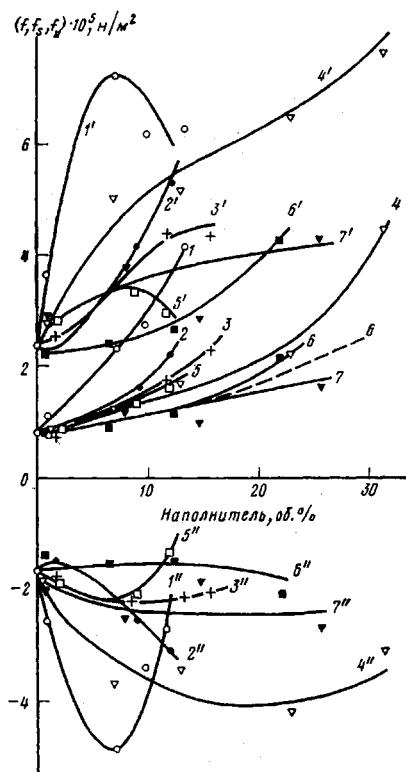


Рис. 3

Рис. 3. Влияние наполнителя на f (1-7), f_s (1'-7') и f_u (1''-7'') при растяжении пластифицированных композиций (ПВХ:ДДФ=2:1) при $T=80^\circ$ и $\lambda=1,10$; расчетная кривая по уравнению $f=f_0(1+2,5v_2+14,1v_2^2)$ (8)

Наполнители: аэросил А-175 (1, 1', 1''); АМ-2 (2, 2', 2''); БС-30 (3, 3', 3''); каолин (4, 4', 4''); АМП (5, 5', 5''); мел (6, 6', 6''); кварц (7, 7', 7'')

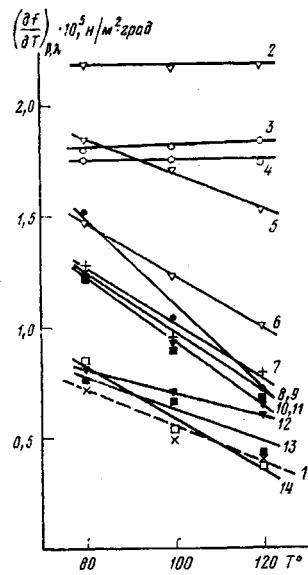


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость наклонов $(\partial f / \partial T)_{P, \lambda}$ термоэластических кривых при $\lambda=1,10$ от температуры:

1 (пунктир) — без наполнителя; 2, 5, 6 — каолин; 3, 4 — А-175; 7, 9 — БС-30; 8 — АМ-2; 10, 12 — кварц; 11, 13 — мел; 14 — АМП. Содержание наполнителя, вес. ч: 4, 8, 9, 14 — 35; 3, 6, 7, 12, 13 — 50; 5, 10, 11 — 100; 2 — 150

Такая картина не противоречит электронно-микроскопической структуре этих композиций [12].

Итак, при концентрации аэросила или каолина выше «критической» растяжение образца приводит к деформации граничных слоев ПВХ, что в свою очередь приводит к разупорядочению макроцепей в граничном слое, о чем свидетельствует изменение хода кривых внутренней энергии, а для аэросила — также и энтропии.

Таким образом, термодинамические данные указывают на то, что ПВХ в граничных слоях вблизи поверхности частиц аэросила и каолина более упорядочен, чем вдали от поверхности. Очевидно, сравнительно малые деформации ПВХ, осуществляемые в настоящем эксперименте, способствуют установлению контактов диполь-диполь между полимером

и наполнителем при умеренной концентрации последнего что в свою очередь способствует структурированию системы, проявляющемуся в резком падении внутренней энергии и энтропии.

Этот механизм, объясняющий экспериментальную зависимость изменения внутренней энергии и энтропии при растяжении от содержания аэросила и каолина, был нами кратко описан в работе [9]. Липатов с сотр. [7], исследуя термодинамику деформации полиуретанов, наполненных аэросилом А-175, обнаружили аналогичный ход изменения f_u и f_s от содержания аэросила, при этом авторы, анализируя полученные результаты, сослались на интерпретацию, данную нами в работе [9], отметив ее приемлемость для объяснения поведения наполненных полиуретанов. Это соответствие является весьма важным моментом, поскольку оно не только подчеркивает роль деформации в структурировании полимера на поверхности полярного наполнителя, но и вскрывает общность свойств граничных слоев двух различных классов полимеров вблизи поверхности одного и того же наполнителя.

Каолин, несмотря на среднюю степень дисперсности ($S_{уд}=10 \text{ м}^2/\text{г}$), весьма активно влияет на термодинамику растяжения, что кроме высокой концентрации полярных поверхностных групп может происходить по причине анизометричного плоскостного строения его частиц, которое, по-видимому, способствует при растяжении образца «примыканию» макроцепей к поверхности частицы и упорядочению их в граничном слое. Кроме того, ориентация пластинчатых частиц каолина вдоль оси растяжения приводит к возникновению энтропийной ориентационной силы [13], вносящей дополнительный вклад в увеличение растягивающего напряжения при наполнении. По-видимому, в этом одна из причин большой термодинамической активности каолина.

Предложенный механизм подтверждается ходом изменения термодинамических величин для образцов, содержащих наполнители группы 2. Исчертание силанольных полярных групп поверхности аэросила или значительное уменьшение их количества при хемосорбции модифицирующих агентов (АМП и АМ-2), или уменьшение степени дисперсности наполнителя приводят к тому, что наполнение мало отражается на изменении внутренней энергии при растяжении, и возрастание напряжения (или модуля эластичности) при введении таких наполнителей обязано в основном процессам, связанным с конформационными явлениями — геометрическим ограничением пространства [1, 14]. Образование граничных слоев «изоэнергетических» наполнителей, очевидно, имеет в основном конформационную энтропийную природу.

Относительно влияния БС-30 на f_u можно сказать следующее. Казалось бы, введение БС-30, имеющей немалую удельную поверхность, должно приводить к падению f_u , хотя и в меньшей мере, чем введение А-175, но в большей, чем введение каолина. Однако, как было показано в работе [15], частицы БС-30, будучи соразмерными с межструктурными областями ПВХ, вклиниваются в них, ослабляя межструктурное взаимодействие. По-видимому, благодаря указанной причине и не наблюдается дополнительного падения f_u при наполнении БС-30.

Рассмотрим ход f , f_s и f_u растянутых образцов в зависимости от содержания АМ-2.

Из рис. 3 видно, что в области малых концентраций (~2%) наблюдаются небольшие экстремумы в изменении f , f_s и f_u , качественно аналогичные таковым для образцов, содержащих БС-30. По-видимому, малые количества АМ-2, внедряясь в межглобуллярное пространство, так же как и БС-30, выполняют двоякую функцию. С одной стороны, частицы АМ-2 уменьшают межструктурное взаимодействие, экранируя чисто геометрически полярные группы ПВХ, что приводит к уменьшению структурирования, т. е. к уменьшению изменений f_u и f_s при растяжении; с другой стороны, частицы АМ-2 иммобилизуют граничный слой (по-видимому, мень-

ший, чем в случае аэросила), что в конечном счете приводит к большему повышению f , чем предписывает уравнением Гута — Смолвуда.

Как уже отмечено, наклон термоэластических кривых для большинства исследованных образцов с понижением температуры увеличивается, что указывает на увеличение процессов структурирования растянутых образцов при охлаждении.

На рис. 4 наянесены величины наклонов $(\partial f / \partial T)_{p,\lambda}$ термоэластических кривых в зависимости от температуры при степени растяжения образцов $\lambda=1,10$, а кривые для концентраций наполнителей <10 об.% не приведены, поскольку по наклону они близки к кривой ненаполненного образца. Видно, что характерное для большинства термоэластических кривых увеличение наклона с понижением температуры не имеет места для образцов, содержащих сравнительно высокие количества аэросила — 9,9 (кривая 4) и 13,6 об.% (кривая 3) и каолина — 31,6 об.% (кривая 2).

Иными словами, в композициях, содержащих активные наполнители группы 1 в таких количествах, когда частицы уже образуют сплошную пространственную структуру и когда значительная часть полимера находится в граничных слоях, полимерная фаза не способна к структурированию при охлаждении растянутого образца (рис. 4).

Кроме того, рассматривая рис. 3, мы отмечали, что структурирование уменьшается и при растяжении, если в композиции содержатся большие количества наполнителей, когда значительная часть полимера иммобилизована поверхностью частиц и структурирование ПВХ как при растяжении, так и при охлаждении затруднено, т. е. наполнитель проявляет себя в больших концентрациях как ингибитор структурообразования.

Наполнители группы 2, для которых характерно малое влияние на изменение внутренней энергии при наполнении (рис. 3), не проявляют ни структурирующих, ни ингибирующих свойств при растяжении. Подтверждением этому служат данные рис. 4 (кривые 4 и 8), из которых следует, что если аэросил в количестве 9,9 об.% (35 вес. ч.) уже является ингибитором структурирования (наклон при охлаждении не изменяется), то АМ-2, обладающий близкой удельной поверхностью, в количестве 12 об.% (35 вес. ч.) не ингибирует процессы структурирования (наклон увеличивается с $0,7 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2 \cdot \text{град}$ при 120° до $1,5 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2 \cdot \text{град}$ при 80°).

Наклон термоэластических кривых образцов, содержащих меньшие количества наполнителей (рис. 4, кривые 5—14), имеет отрицательную величину и практически совпадает с наклоном кривой для ненаполненного образца, т. е. данные наполнители при исследованных концентрациях не оказывают ощутимого влияния на процессы структурирования ПВХ при охлаждении.

Попытаемся ответить на вопрос о природе структур, проявляющих себя при деформации, изменении температуры и наполнении ПВХ некоторыми наполнителями.

На рис. 5 и 6 представлены величины f_u/f для исследованных композиций в зависимости от степени растяжения для температур 80 и 120° . Видно, что в исследованном интервале удлинений f_u/f мало зависит от λ , но зависит от величины наполнения и вида наполнителя, а также от температуры.

Представляет интерес определить температуру T_0 , при которой не происходит изменения внутренней энергии при растяжении композиций. T_0 найдем из зависимостей f_u/f от $1/T$, которые представляют собой прямые линии. В табл. 2 представлены значения T_0 для исследованных образцов при $\lambda=1,10$, определенные путем экстраполяции экспериментальных прямых к оси абсцисс. В таблице приведены данные лишь для образцов, зависимость f от T которых характеризуется кривизной, что, как отмечено выше, указывает на структурные изменения в исследованном интервале температур. Из табл. 2 видно, что для ненаполненного образца $T_0=130^\circ$; для образцов, наполненных аэросилом и каолином, она выше 130° , а для

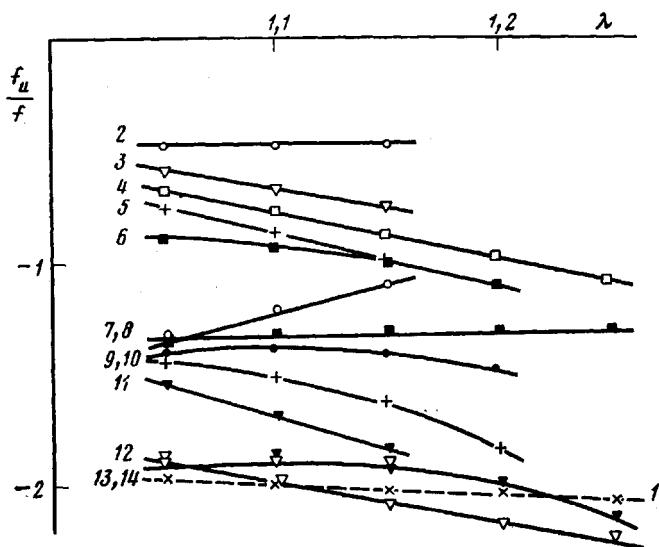


Рис. 5. Зависимость f_u/f от степени растяжения при 80° :

1 (пунктир) — без наполнителя; 2, 8 — аэросил А-175; 3, 12, 13 — каолин; 4 — АМП; 5, 10 — БС-30; 6, 7 — мел; 9 — АМ-2; 11, 14 — кварц. Содержание наполнителя, вес. ч.: 4, 8, 9, 10 — 35; 2, 5, 7, 12, 14 — 50; 6, 11, 13 — 100; 3 — 150

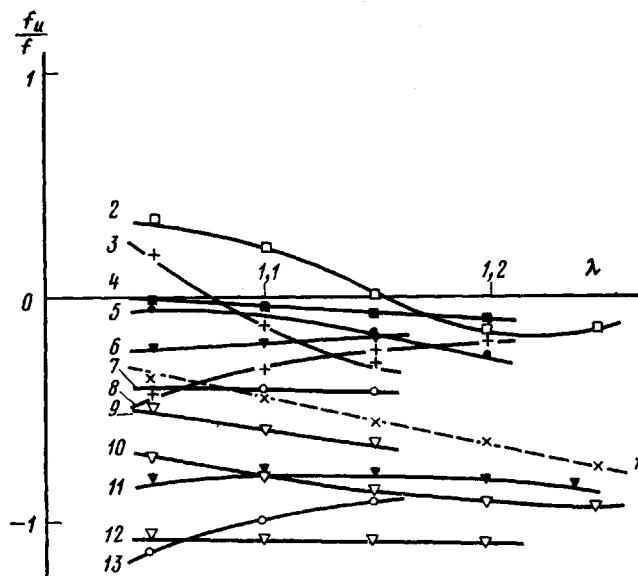


Рис. 6. Зависимость f_u/f от степени растяжения при 120° :

1 (пунктир) — без наполнителя; 2 — АМП; 3, 8 — БС-30; 4 — мел; 5 — АМ-2; 6, 11 — кварц; 7, 13 — аэросил А-175; 9, 10, 12 — каолин. Содержание наполнителя, вес. ч.: 2, 5, 8, 13 — 35; 3, 7, 10, 11 — 50; 4, 6, 12 — 100; 9 — 150

образцов, наполненных АМ-2, АМП, БС-30, мелом и кварцевым порошком, ниже 130° или близка к ней.

Таким образом, если допустить, что при охлаждении образцов ниже T_0 начинает образовываться некая упорядоченная фаза ПВХ, то можно заключить, что полярные активные наполнители (аэросил, каолин) способствуют началу структурирования, поскольку T_0 для аэросила и каолина выше, чем T_0 для ненаполненного ПВХ, а неполярные наполнители (АМ-2, АМП, мел) задерживают начало структурирования, поскольку T_0 для них ниже, чем T_0 для ненаполненного образца.

Таблица 2
Значения T_0 , рассчитанные для $\lambda=1,10$

Наполнитель	Содержание наполнителя		T_0°
	вес. ч.	об. %	
Без наполнителя	—	—	130
Аэросил А-175	0,5	0,2	137
	3	1,0	149
	25	7,4	142
Дегидратированный каолин	3	0,9	161
	25	7,0	166
	50	13,2	148
	100	23,1	175
Белая сажа БС-30	5	1,9	126
	25	8,7	126
	35	11,9	129
	50	16,0	123
Модифицированный аэросил АМП	5	2,1	114
	25	9,0	114
	35	12,1	107
Модифицированный аэросил АМ-2	5	2,0	118
	25	9,1	118
	35	12,3	121
Кварцевый порошок	3	1,0	123
	25	8,1	138
	100	25,9	123
Мел химически осажденный	3	0,9	132
	25	6,7	121
	50	12,5	130
	100	22,3	121

На рис. 4 (кривые 2–4) можно видеть, что большие количества аэросила и каолина приводят к тому, что изменение температуры мало отражается на структурных изменениях в ПВХ.

Как было показано в работе [16], степень кристалличности ПВХ при нагревании до 160° практически не изменяется. Поэтому логично предположить, что в полученных температурных зависимостях, представленных на рис. 4, возможно, проявляет себя мезоморфная фаза ПВХ [17].

Как следует из рис. 4, мезоморфная фаза не имеет определенной температуры плавления, характерной для кристаллической фазы, однако имеется температура (T_0), выше которой мезоморфная фаза, по-видимому, разупорядочивается. Такая интерпретация расширяет представление о ПВХ как о полимере, проявляющем различные уровни гетерогенности.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии полимеров
им. В. А. Каргина

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
20 XI 1979

Литература

- Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977, стр. 304.
- P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y. 1953.
- R. L. Zapp, E. Guth, Industr. and Engng Chem., 43, 430, 1951.
- E. L. Warrick, J. Polymer Sci., 27, 19, 1958.
- A. V. Galanti, L. H. Sperling, J. Polymer Sci., B8, 115, 1970.
- A. V. Galanti, L. H. Sperling, Polymer Engng Sci., 10, 117, 1970.

7. Ю. С. Липагов, В. В. Горичко, Л. М. Сергеева, Синтез и физикохимия полимеров (полиуретаны). Респ. межвед. сб., 1977, вып. 21, стр. 79.
 8. В. В. Гузев, Ж. И. Шкаленко, Ю. М. Малинский, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A13, 958, 1971.
 9. В. В. Гузев, Ж. И. Шкаленко, Ю. М. Малинский, Сб. Структура и свойства поверхностных слоев полимеров, «Наукова думка», 1972, стр. 246.
 10. В. В. Гузев, Ж. И. Шкаленко, Ю. М. Малинский, Высокомолек. соед., A17, 1843, 1975.
 11. E. Guth, J. Appl. Phys., 16, 20, 1945.
 12. В. В. Гузев, Д. Н. Борт, С. И. Передереева, Коллоидн. ж., 33, 349, 1971.
 13. М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., 1, 1063, 1959.
 14. Ю. М. Малинский, Успехи химии, 39, 1511, 1970.
 15. В. В. Гузев, М. Н. Рафиков, Ю. М. Малинский, Высокомолек. соед., A17, 804, 1975.
 16. S. Otha, T. Kajiyama, M. Takayanagi, Polymer Engng Sci., 16, 465, 1976.
 17. E. V. Gouinlock, Polymer Preprints, 15, 494, 1974.
-

THERMODYNAMICS OF HIGH-ELASTIC DEFORMATION OF FILLED POLYVINYLCHLORIDE

Guzeyev V. V., Shkalenko Zh. I., Malinskii Yu. M.

Summary

The influence of some fillers of different nature and different size of the surface on the thermodynamics of elastic deformation of PVC has been studied. From the viewpoint of the influence on the thermodynamic components of stress these fillers can be divided into two groups: polar active fillers affecting as energetic as entropy components of the stress (1) and non-polar fillers causing mainly the conformational changes in a polymer (2). At small deformations small quantities of fillers of the first group lead to the structurization of PVC, while at high concentrations the filler «inhibits» the structurization. The fillers of the second group do not affect the structurization processes during the deformation of PVC.
