

УДК 541.64:539.2

**СТРУКТУРА НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

*Гузеев В. В., Борт Д. Н., Ежов В. С.,
Батуева Л. И., Белякова Л. К.*

Приводятся результаты электронно-микроскопических исследований на основе ПВХ, наполненных высокодисперсными и эластомерными наполнителями, полученных переработкой в вязкотекучем состоянии. Показано, что ячеистый характер пространственной структуры наполнителей, обусловленный сохранением при переработке глобулярной надмолекулярной структуры ПВХ, одинаков для композиций, содержащих наполнители с различной природой поверхности. Повышение температуры расплава и термодинамического качества пластификатора способствует разрушению глобулярной структуры ПВХ, и, как следствие, пространственная структура фазы наполнителя становится менее четкой.

В работах [1, 2] описаны результаты электронно-микроскопических исследований структуры ПВХ, переработанного вальцеванием в вязкотекучем состоянии (через расплав). Показано, что высокодисперсный наполнитель аэросил распределен не равномерно в матрице ПВХ, а образует при определенной концентрации пространственную сетчатую структуру с диаметром ячейки $(0,5-1,5) \cdot 10^{-6}$ м. Как указано в работе [1], такая картина является следствием сохранения при переработке ПВХ через расплав исходной надмолекулярной глобулярной структуры ПВХ, сформированной в процессе его синтеза [3].

Факты, подтверждающие сохранение при переработке через расплав глобулярной структуры ПВХ, возникшей в процессе полимеризации, были вслед за работой [1] описаны в работах [2, 4-8]. Анализ результатов указанных работ приводит к следующей структурно-морфологической модели переработанного через расплав ПВХ. Глобулы диаметром около $1 \cdot 10^{-6}$ м соединены друг с другом проходными цепями, которые образуются в результате разъединения глобул в местах контакта при переработке. Кроме того, в межглобулярной области находятся фрагменты, являющиеся результатом разрушения глобул диаметром $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ м; аэросил при этом играет роль своеобразной метки сохранившихся глобулярных образований, находясь в межглобулярной области.

С другой стороны, известно [9-11], что в структурообразовании важную роль играет термодинамика взаимодействия полимера с поверхностью наполнителя. Лиофобность наполнителя и полимера приводит к связыванию частиц в пространственные цепочки, в то время как лиофильность является причиной дискретности частиц, статистически распределенных в матрице полимера.

В силу сказанного можно было бы предположить, что обнаруженная пространственная структура аэросила в матрице ПВХ [1] является следствием не сохранения глобулярной надмолекулярной структуры ПВХ при переработке, а отмеченной лиофобности наполнителя и полимера. Но если бы это было так, то изменение природы поверхности частиц наполнителя

привело бы к резкому изменению характера структуры фазы наполнителя в композициях ПВХ.

В связи с приведенными рассуждениями представляло интерес изучить структуру композиций ПВХ, содержащих высокодисперсные наполнители, различающиеся природой поверхности, и выяснить влияние термодинамического качества пластификатора на структуру наполненных композиций ПВХ.

В настоящей работе изучена структура композиций ПВХ в виде вальцовых пленок, наполненных высокодисперсными наполнителями (аэросилами с модифицированной поверхностью) и эластомерами (бутадиен-нитрильными каучуками, содержащими различное количество нитрильных групп). Перечень наполнителей и их краткая характеристика приведены в таблице.

Свойства наполнителей

Наполнитель	Удельная поверхность $S \cdot 10^{-3}$, м ² /кг *	Средний диаметр частиц $d \cdot 10^{10}$, м **	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³ ***	ГОСТ, ТУ
Аэросил (А-175)	175	150	2,28	ГОСТ 14922-77
Аэросил, модифицированный аминофенилметилметилендиэтилоксисилином (АМ-2)	164	188	1,95	ТУ 6-18-221-75
Аэросил, модифицированный бутиловым спиртом (бутасил)	151	210	1,88	ТУ 6-18-159-73
Бутадиеннитрильный каучук СНК-18	—	—	0,99	ГОСТ 7885-68
Бутадиеннитрильный каучук СНК-26	—	—	1,01	ГОСТ 7885-68

* Удельная поверхность наполнителей определялась методом БЭТ путем адсорбции азота Э. П. Рыбкиным и В. Г. Марининым, за что авторы им благодарны.

** Средний диаметр частиц $d = 6/S_{удр}$, где $S_{удр}$ — удельная поверхность и плотность наполнителя соответственно. Форма частиц сферическая.

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

Композиции содержали на 100 вес. ч. ПВХ 0,1 вес. ч. двухосновного фталата свинца, 0,5 вес. ч. стеарата кальция и требуемое количество наполнителей. Композиции, содержащие порошкообразные наполнители, были пластифицированы диоктилсебацинатом (ДОС) или диоктилфталатом (ДОФ).

Информацию о структуре композиций, содержащих порошкообразные наполнители, получали из электронно-микроскопических фотографий двухступенчатых реплик с извлечением [12], отделенных с поверхности пластиков, подготовленных различными способами — путем скола при температуре жидкого азота и путем среза стальным лезвием при комнатной температуре. Электронно-микроскопическое исследование проводили на электронном микроскопе типа «Tesla-BS-242».

Следует отметить, что методика хрупкого излома справедливо подвергалась в литературе критике ввиду того, что даже при температуре жидкого азота в границах с поверхностью разрушения микрослоя полимера происходит вынужденно-эластическая или высокозластическая, или даже пластическая деформация, что существенно искажает представления о структуре исследуемого полимера [13-15].

Несмотря на то что нами использовано препарирование объектов методом хрупкого излома или среза, артефакты при исследовании структуры фазы наполнителя отсутствовали благодаря сглаживанию неровностей излома при размораживании образца, так как при комнатной температуре он находился в высокозластическом состоянии. Таким образом, проявлялась лишь структура фазы наполнителя.

Структуру композиций, содержащих эластомерный наполнитель, изучали на препаратах, полученных путем ультратонкого резания вальцовых пленок. Контраст между фазами ПВХ и каучука был достигнут обработкой препаратов четырехокисью осмия [16, 17].

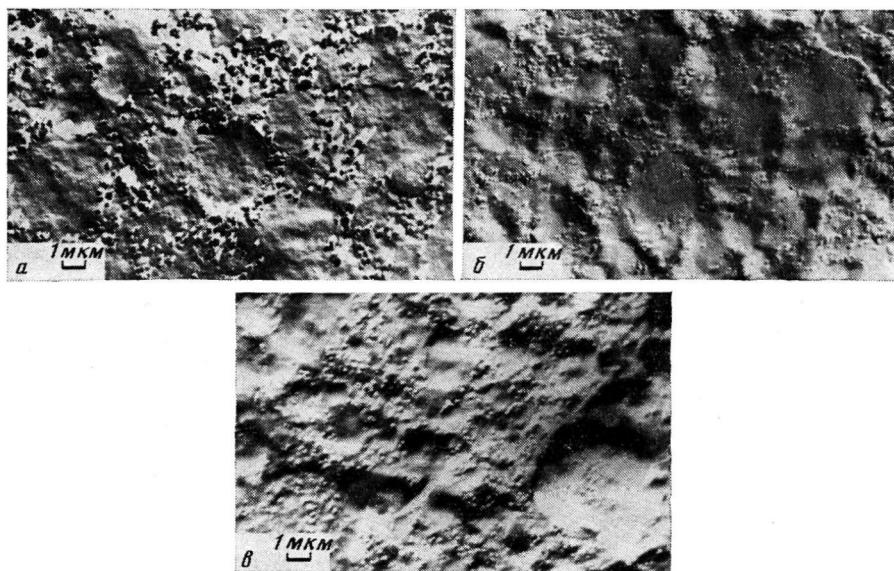


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии реплик с поверхности излома пленок ПВХ, пластифицированных ДОС (ПВХ : ДОС=2 : 1) и содержащих 9 вес.% наполнителей А-175 (а), АМ-2 (б) и бутасила (в). Температура расплава 145°

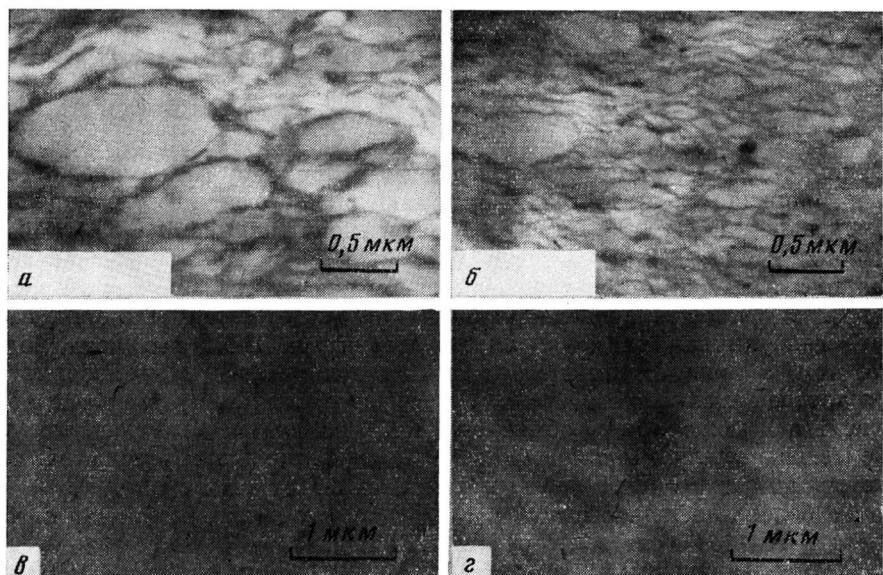


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии ультратонких срезов пленок ПВХ, содержащих 10 вес.% каучуков СКН-18 (а, в) и СКН-26 (б, г): а, б — пленки получены вальцеванием при 170° в течение 15 мин, в, г — испарением 1%-ного раствора в ТГФ

На рис. 1 показана структура композиций, пластифицированных ДОС и содержащих аэросил А-175, а также модифицированные гидрофобные аэросили АМ-2 и бутасил. Сравнивая микрофотографии этих образцов с немодифицированным и модифицированным аэросилами, можно обнаружить как сходство, так и различие в структуре. Сходство заключается в том, что независимо от лиофильности высокодисперсных наполнителей

обнаруживается глобулярная структура ПВХ, переработанного при указанных условиях через расплав. Также (независимо от лиофильности наполнителя) сохраняется пространственное (сетчатое) расположение фазы наполнителя.

Различие заключается в том, что пространственная структура А-175 в присутствии ДОС состоит из агломератов частиц (рис. 1, *a*), в то время как пространственная структура АМ-2 и бутасила состоит из отдельных частиц или очень мелких агломератов.

Таким образом, лиофильность высокодисперсных наполнителей к ПВХ ощущимо сказывается на характере элементов пространственной структуры фазы наполнителей и не сказывается на структуре матрицы ПВХ.

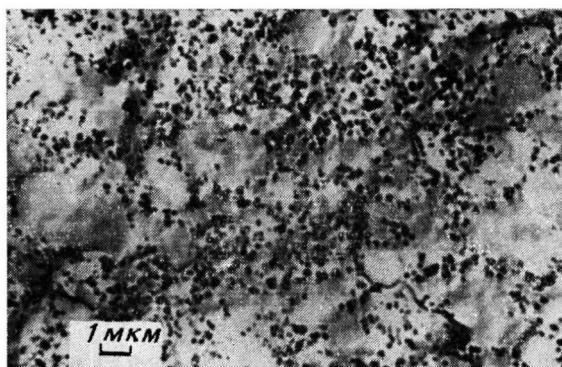


Рис. 3. Электронно-микроскопическая фотография реплики с поверхности излома пленки ПВХ, пластифицированной ДОФ (ПВХ : ДОФ = 2 : 1) и содержащей 9 вес.% А-175

Влияние средства наполнителя и ПВХ на структуру фазы наполнителя хорошо проявляется на примере ПВХ, содержащего в качестве наполнителя бутадиенитрильные каучуки различной полярности – СКН-18 и СКН-26.

На рис. 2, *a, b* представлены микрофотографии ультратонких срезов, полученных с пленок, провальцованных при 170° в течение 15 мин. Видно, что глобулярная надмолекулярная структура ПВХ выглядит более четко, чем в присутствии дискретных наполнителей. Межглобулярное пространство заполнено каучуком. Некоторое различие в размерах глобул на рис. 1 и 2 может быть объяснено тем, что дискретный наполнитель менее четко выявляет мелкие фрагменты глобулярных образований, чем непрерывная фаза эластомерного наполнителя. При этом границы раздела в случае более лиофильного каучука СКН-26 выражены менее четко, чем в случае СКН-18. Толщина прослоек СКН-26 в ~10 раз меньше, чем СКН-18, что является результатом лучшего взаимодействия СКН-26 с ПВХ, однако, как следует из микрофотографии (рис. 2, *b*), полного растворения СКН-26 в ПВХ не происходит. Это различие в структурах СКН-18 и СКН-26 отражается и на их свойствах [18].

Для выяснения роли надмолекулярной структуры ПВХ в формировании структуры фазы наполнителя были получены пленки ПВХ, содержащие СКН-18 и СКН-26, из раствора в ТГФ, т. е. были созданы условия, когда глобулярная структура разрушается. На рис. 2, *c, g* показаны электронные микрофотографии этих образцов. Видно, что фаза каучука СКН-18 представляет собой дискретные включения, не образующие какой-либо пространственный порядок. СКН-26 не обнаруживается на микрофотографиях, находясь, по-видимому, в растворенном или высокодиспергированном состоянии.

В работе [2] было показано, что с повышением температуры вальцевания характер расположения частиц аэросила изменяется: структура становится более равномерной, что является следствием все большего разрушения глобулярной структуры ПВХ. Представляло интерес выяснить роль термодинамического качества пластификатора в разрушении глобулярной структуры.

Из рис. 3 видно, что глобулярная структура ПВХ сохраняется лучше, когда полимер пластифицирован ДОС, чем при применении ДОФ. Известно, что ДОФ (в отличие от ДОС) является термодинамически хорошим пластификатором ПВХ [19], что, безусловно, способствует разрушению надмолекулярных образований ПВХ. Это обстоятельство находит отражение в структуре расположения частиц аэросила.

Кроме того, видно, что аэросил в образце, содержащем ДОФ, по сравнению с образцом, содержащим ДОС, встречается чаще не в виде агломератов, а в виде отдельных частиц, которые, соединяясь через прослойки полимера, образуют цепочки. Это различие в структуре цепочек аэросила является следствием большей полярности ДОФ по сравнению с ДОС и большей его способности сольватировать частицы аэросила.

Таким образом, пространственная структура фазы наполнителя в композициях ПВХ, переработанных через расплав, образуется не самопроизвольно [10, 11], а носит в значительной мере «принудительный» характер, вызванный сохранением при переработке глобулярной надмолекулярной структуры ПВХ.

На сохранение или разрушение глобулярной структуры оказывают влияние такие факторы, как термодинамическое качество пластификатора, температура переработки, количество наполнителя [2], откуда следует, что управлять структурой фазы наполнителя можно лишь воздействуя условиями переработки и составом композиции на надмолекулярную глобулярную структуру ПВХ. Изменение сродства наполнителя к ПВХ и его физического состояния не меняет «принудительного» характера пространственной структуры наполнителя, заполняющего межглобулярную область.

В то же время следует подчеркнуть, что термодинамика взаимодействия ПВХ с поверхностью исследованных наполнителей различна [20], что находит свое выражение в образовании граничных слоев ПВХ различной толщины [21], которые «склеивают» частицы высокодисперсного наполнителя, расположенные между глобулами ПВХ, а единую пространственную сетку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гузеев В. В., Борт Д. Н., Передереева С. И. Электронно-микроскопическое изучение распределения аэросила в пластифицированном поливинилхлориде.— Колл. лабдн. ж., 1971, т. 33, № 3, с. 349.
2. Гузеев В. В., Рафиков М. Н., Булучевский А. Г. Влияние технологических режимов переработки на структуру наполненных пластиков.— Пласт. массы, 1976, № 11, с. 39.
3. Борт Д. Н., Рылов Е. Е., Окладнов Н. А., Штаркман Б. П., Каргин В. А. Морфология блочного поливинилхлорида.— Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 1, с. 50.
4. Hattori T., Tanaka K., Matsuo M. Fusion of Particulate Structure in Polyvinyl Chloride During Powder Extrusion.— Polymer Engng Sci., 1972, v. 12, № 3, p. 199.
5. Singleton C., Isner J., Gezovich D. M., Tsou P. K. S., Geil P. H., Collins E. A. Processing-Morphology-Property Studies of Polyvinil Chloride.— Polymer Engng Sci., 1974, v. 14, № 5, p. 371.
6. Kämpf G. Morphologische Struktur und Technologische Eigenschaften Mehrphasiger Polymersysteme.— Angew. Makromolek. Chemie, 1977, B. 60/61, S. 321.
7. Гузеев В. В., Ежов В. С., Семчиков Ю. Д., Рафиков М. Н. Влияние содержания пластификатора на структуру ПВХ-композиции.— Пласт. массы, 1979, № 2, с. 34.
8. Гузеев В. В., Ежов В. С., Рафиков М. Н., Семчиков Ю. Д. Влияние способа переработки на структуру и свойства ПВХ-композиций, наполненных аэросилом.— Пласт. массы, 1979, № 6, с. 30.
9. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, 304 с.
10. Ребиндер П. А. Образование и механические свойства дисперсных структур. К физико-химической механике силикатных дисперсий.— Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1963, т. 8, № 2, с. 162.

11. Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластичных материалов. М - Л.: Химия, 1964, 367 с.
12. Техника электронной микроскопии / Под ред. Д. Кэя. М.: Мир, 1966, с. 110.
13. Birg R. J., Mann J., Pogany G., Rooney G. Electron Microscope Studies of the Fracture of Glassy Polymers.— Polymer, 1966, v. 7, № 7, p. 319.
14. Безрук Л. И., Липатов Ю. С. Электронно-микроскопические структуры полимерных материалов.— Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1905.
15. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977, 240 с.
16. Kato K. The Osmium Tetroxide Procedure for Light and Electron Microscopy of ABS Plastics.— Polymer Engng Sci., 1967, v. 7, № 7, p. 38.
17. Уикили Б. Электронная микроскопия для начинающих. / Под ред. В. Ю. Полякова. М.: Мир, 1975, 328 с.
18. Белякова Л. К., Гузеев В. В., Малинский Ю. М. Свойства и структура смесей поливинилхлорида с каучуками.— Пласт. массы, 1973, № 12, с. 39.
19. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975, 248 с.
20. Тагер А. А., Юшкова С. М., Бессонов Ю. С., Гузеев В. В., Рафиков М. Н., Ежов В. С. Термодинамическое исследование взаимодействия в наполненных пластифицированных композициях поливинилхлорида.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, с. 1051.
21. Гузеев В. В., Мартынова Л. М., Шкаленко Ж. И., Малинский Ю. М. Определение толщины межфазного слоя ПВХ в высокоэластическом состоянии.— Пласт. массы, 1980, № 10, с. 32.

Поступила в редакцию
8.IV.1980

STRUCTURE OF FILLED COMPOSITIONS ON THE BASIS OF POLYVINYL CHLORIDE

*Guzeev V. V., Bort D. N., Yezhov V. S.,
Batueva L. I., Belyakova L. K.*

S u m m a r y

The results of electronic microscopy studies of compositions on the basis of PVC filled by high-disperse and elastomer fillers obtained by processing in viscous-flow state are given. The same cell-like type of three-dimensional structure of fillers related with preservation of globular supermolecular structure of PVC during processing was shown for compositions containing fillers with different nature of the surface. Enhancing of the temperature of the melt and of thermodynamic quality of the plasticizer promote the rupture of globular structure of PVC, and as a result the three-dimentional structure of the filler phase becomes less pronounced.