

УДК 541.64:539.3

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ АЭРОСИЛА
НА ЕГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Юшкова С. М., Гузеев В. В., Тагер А. А., Мартынова Л. М.

Определены теплоты взаимодействия ПВХ с аэросилами, имеющими различную природу поверхности, и сопоставлены с механическими свойствами композиций на их основе. Модифицированные аэросили хуже энергетически взаимодействуют с ПВХ, чем немодифицированный аэросил, что связано с разницей в теплотах смачивания их пластификатором. По мере усиления межфазного взаимодействия в ряду изученных наполнителей происходит увеличение динамических и равновесных модулей эластичности, в то же время напряжение отслаивания и прочность при разрыве уменьшаются. По-видимому, с увеличением взаимодействия ПВХ с поверхностью наполнителя растет жесткость образцов и возрастает толщина граничного слоя, что приводит к уменьшению скорости релаксации напряжений на межфазной границе, возникающих при деформации образцов, и способствует отслаиванию ПВХ от поверхности наполнителя при меньших напряжениях.

В подавляющем большинстве работ, посвященных изучению влияния наполнителей на механические свойства полимерных материалов, отмечено, что различия в поведении наполнителей обусловлены разным адгезионным взаимодействием их с полимерами [1–3]. Поэтому весьма актуально нахождение количественных характеристик межфазного взаимодействия в наполненных полимерных композициях и установление связи между такими характеристиками и свойствами композиций.

Величину межфазного взаимодействия можно изменять и регулировать, обрабатывая поверхность наполнителя различными органическими веществами. Однако непосредственная количественная оценка взаимодействия чрезвычайно сложна.

Весьма информативны термодинамические методы изучения межфазного взаимодействия, несмотря на то что они не дают картину конкретного механизма взаимодействия. Однако интерпретация результатов термодинамических исследований совместно с результатами изучения структуры и механических свойств позволяют объективно судить о процессах, происходящих на границе раздела фаз [4, 5].

В настоящей работе определены термодинамические параметры взаимодействия ПВХ с аэросилами, имеющими различную природу поверхности, и сопоставлены с механическими свойствами композиций на их основе.

Изучали образец суспензионного ПВХ марки С-70, имеющий $M_n=55\,000$. Использовали пластификатор — диоктилсебацинат (ДОС). Композиции содержали на 100 вес. ч. ПВХ 50 вес. ч. пластификатора, 5 вес. ч. двухосновного фталата свинца и 3 вес. ч. стеарата кальция.

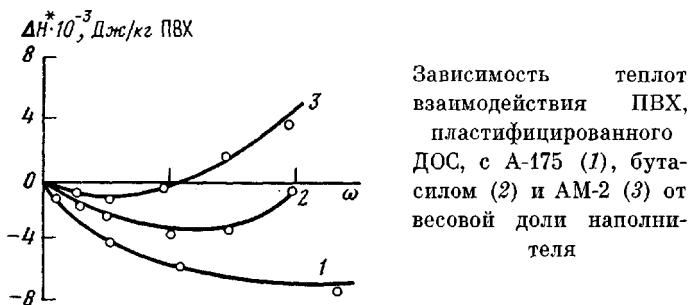
Наполнителем служил аэросил, поверхность которого была обработана органическими веществами. Перечень использованных наполнителей на основе SiO_2 приведен в табл. 1.

Смешение компонентов проводили в лопастном смесителе при 373 К в течение 30 мин, после чего смесь вальцевали при 433–438 К в течение 10 мин.

С помощью микрокалориметра типа Кальве определяли теплоты смешения с ТГФ непластифицированных и пластифицированных образцов ПВХ, наполненных композиций ПВХ и теплоты смачивания ТГФ и пластификатором наполнителей. На основании полученных экспериментальных данных по закону Гесса рассчитывали

теплоты взаимодействия ПВХ с наполнителями [4]. Относительная погрешность в определении теплот не превышала $\pm 2\%$.

На рисунке приведена зависимость теплот взаимодействия ΔH^* изученных наполнителей с ПВХ. Видно, что модифицированные аэросилы хуже энергетически взаимодействуют с ПВХ, пластифицированным ДОС, чем немодифицированный аэросил. При этом во всей изученной области степеней наполнения отрицательные значения теплот взаимодействия уменьшаются в ряду А-175 – бутасил – АМ-2, что может быть связано с теплотами их смачивания пластификатором и согласуется со сделанными нами ранее выводами о доминирующем влиянии последних на величины и знаки теплот взаимодействия пластифицированного полимера с наполнителем [5]. Действительно, теплоты смачивания данных на-



полнителей ДОС изменяются в этом же направлении и соответственно равны $-10 \cdot 10^3$; $-7,5 \cdot 10^3$ и $-4,7 \cdot 10^3$ Дж/кг наполнителя.

Представляет интерес сопоставить характеристики энергетического взаимодействия поверхности наполнителей с полимером и характеристики механических свойств композиций.

В табл. 2 представлены теплоты взаимодействия А-175, бутасила и АМ-2 с ПВХ в пластифицированных композициях и ряд характеристик таких композиций: модули эластичности, полученные при растя-

Таблица 1

Характеристика наполнителя

Наполнитель	ГОСТ или ТУ	Строение модифицированной поверхности	$S \cdot 10^{-3}$, м ² /кг	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	r , нм
Аэросил (А-175)	ГОСТ 14922-77	–	175	2,28	15,0
Модифицированный аминофенилметилендиэтоксиланом аэросил (АМ-2)	ТУ 6-18-221-75	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	164	1,93	18,8
Модифицированный бутиловым спиртом аэросил (бутасил)	ТУ 6-18-159-73	$\begin{array}{c} \text{Si}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \end{array}$	151	1,88	21,0

Таблица 2

Теплоты взаимодействия и физико-химические свойства наполненных пластифицированных композиций ПВХ

Наполнитель	$\Delta H^* \cdot 10^{-3}$, Дж/кг наполнителя	D	E	σ_0	ε_0 , %	Прочность при разрыве, МПа
		МПа	МПа	МПа		
А-175	-6,0	34,3	4,1	9,8	85	12,3
Бутасил	-2,8	24,0	—	13,8	100	16,3
АМ-2	+2,2	22,1	2,6	17,9	130	19,1

жении образцов пленок при 303 К и скорости $8,33 \cdot 10^{-5}$ м/с; равновесные модули, рассчитанные по данным работы [6]; напряжение σ_0 и удлинение ε_0 отслаивания матрицы ПВХ от поверхности частиц наполнителя, полученные по методике [7]; прочность при разрыве при 303 К и скорости растяжения $8,33 \cdot 10^{-5}$ м/с. Для удобства сравнивали свойства композиций, содержащих одинаковые весовые концентрации наполнителя 50 вес.ч. (22 вес.%), за исключением напряжения и удлинения отслаивания 25 вес.ч. (16 вес.%); напряжение отслаивания, однако, как показано в работе [7], практически не зависит от концентрации наполнителя.

Из сравнения данных табл. 2 видно, что по мере усиления межфазного взаимодействия в ряду АМ-2, бутасил, А-175 происходит увеличение как динамических, так и равновесных модулей эластичности. В то же время напряжение отслаивания и прочность при разрыве возрастают по мере ослабления межфазного взаимодействия в ряду А-175, бутасил, АМ-2.

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. С увеличением взаимодействия ПВХ с поверхностью наполнителя растет жесткость образцов (модуль эластичности), что коррелирует с увеличением толщин граничных слоев, которые для АМ-2 и А-175 равны соответственно 3 и 5 нм [8]. При этом уменьшается скорость релаксации напряжений на межфазной границе, возникающих при деформации образцов [9]. Перенапряжение на межфазной границе, очевидно, способствует отслаиванию полимера от поверхности наполнителя, что приводит к отслаиванию ПВХ от поверхности А-175 при напряжении и удлинении, меньших, чем от поверхности бутасила и АМ-2.

Такая интерпретация совпадает с данными по термодинамике деформации композиций ПВХ [6], показавшими, что наполнение аэросилом А-175 существенно влияет как на энтропийную, так и на энергетическую составляющие напряжения, в то время как наполнение модифицированными аэросилами, в частности АМ-2, изменяет лишь энтропийную составляющую напряжения. Очевидно, эти результаты, вместе с приведенными в настоящей работе, свидетельствуют о жестких связях ПВХ с поверхностью А-175 и о лабильных связях с модифицированными наполнителями, к поверхности которых химически привиты сравнительно длинные и гибкие радикалы. Именно лабильность связей, по-видимому, способствует релаксации перенапряжений на межфазной границе и сохранению эффективных связей с поверхностью при растяжении композиций, содержащих АМ-2, что приводит к упрочнению композиций с этим наполнителем.

Конечно, энергия межфазного взаимодействия в наполненных композициях – это лишь один аспект в сложной картине влияния наполнителей на механические свойства ПВХ. Немалую роль играют такие факторы, как образование пространственной структуры частиц высокодисперсного наполнителя, располагающихся на поверхности элементов надмолекулярной структуры ПВХ [10, 11], структурирование ПВХ при растяжении [12], а также упоминавшиеся релаксационные процессы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 304.
2. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1974, с. 392.
3. Зуев Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1203.
4. Бессонов Ю. С., Тагер А. А., Юшкова С. М., Комаров Н. Н., Гузеев В. В., Рафиков М. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 99.
5. Тагер А. А., Юшкова С. М., Бессонов Ю. С., Гузеев В. В., Рафиков М. Н., Ежов В. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, с. 1051.
6. Гузеев В. В., Шкаленко Ж. И., Малинский Ю. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 161.
7. Гузеев В. В., Булучевский А. Г., Рафиков М. Н., Малинский Ю. М. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 2, с. 408.
8. Гузеев В. В., Мартынова Л. М., Шкаленко Ж. И., Малинский Ю. М. Пласт. массы, 1980, № 10, с. 32.

9. Гузеев В. В., Белякова Л. К., Юшкова С. М., Бессонов Ю. С., Тагер А. А. Пласт. массы, 1981, № 7, с. 16.
10. Гузеев В. В., Борт Д. Н., Передереева С. И. Коллоид. журн., 1971, т. 33, № 3, с. 349.
11. Гузеев В. В., Борт Д. Н., Ежов В. С., Батуева Л. И., Белякова Л. К. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1931.
12. Гузеев В. В., Мартынова Л. М., Шкаленко Ж. И., Ургинцева Н. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 6, с. 411.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

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

Поступила в редакцию
4.III.1984

**INFLUENCE OF THE NATURE OF AEROSIL SURFACE ON ITS
ENERGETIC INTERACTION WITH PVC AND MECHANICAL
PROPERTIES**

Yushkova S. M., Guzeev V. V., Tager A. A., Martynova L. M.

S u m m a r y

The heats of interaction of PVC with aerosils having the surface of various nature have been determined and discussed together with mechanical properties of compositions of their basis. The interaction of modified aerosil with PVC is less intensive, than of nonmodified aerosil because of the difference in heats of wetting by the plasticizer. The increase of the interphase interaction in the case of fillers under study is accompanied by increasing of dynamic and equilibrium elasticity modulus and decreasing of ply separation stress and of tensile strength. Apparently with increasing of interaction of PVC with the filler surface the rigidity of samples is increased as well as the thickness of the interface resulting in decrease of the rate of relaxation of stresses appearing in the interface during deformation and in ply separation of PVC from the filler surface under lower stresses.