

можно видеть, что  $A(t)$  хорошо описывается квадратичной экспонентой.

Согласно соотношению (4), при растяжении каучука  $\tau$  возрастает и при выполнении неравенств  $\tau \ll \sigma^{-1}$ ,  $\sigma^2 \tau T_2 \gg 1$  форма огибающей СПН хорошо представляется экспонентой. Так как  $\sigma^{-1} \approx 10^{-5}$  с,  $T_2 \approx 10^{-3}$  с, то граничное время корреляции  $\tau_1$ , соответствующее началу перехода от квадратичной кривой до экспоненты, составляет  $\tau_1 = \frac{1}{\sigma^2 T_2} = 10^{-7}$  с.

Обсуждая модель, можно предположить, что при деформации каучука, кроме возрастания  $\tau$  наблюдается уменьшение  $T_2$ . Однако результаты измерений температурных зависимостей времени спин-спиновой релаксации в деформированных каучуках, представленные в работе [5], показывают, что эти изменения незначительны. Этот вывод подтверждается также температурными зависимостями ширины линии в каучуках, приведенными там же. Следует заметить, что при растяжении слабосшитых каучуков возможно протекание процессов упорядочения в расположении цепей, которые могут привести к кристаллизации полимера. Так как подвижность спинов в кристаллических частях образца сильно ограничена, СПН аморфно-кристаллических полимеров приобретает двухкомпонентную структуру. В работе [1] такой формы СПН не наблюдали, что свидетельствует о малоинтенсивном протекании таких процессов в изученных образцах.

В пользу предлагаемой модели можно привести еще следующие соображения. Увеличение времени корреляции сегментального движения происходит не только при растяжении, но и при понижении температуры. Такое увеличение, согласно модели, должно также привести к изменению формы СПН от квадратичной экспоненты до экспоненциальной зависимости. В работе [6] указано, что температурное изменение формы СПН в спицом полизопреновом каучуке подобно изменению в чистом каучуке. Это сходство можно объяснить наличием физических связей между цепями в чистом каучуке. Предполагаемое же поведение СПН при понижении температуры установлено в области перехода стеклования в работе [7], в которой изучали температурную эволюцию СПН каучуков высокой ММ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Федотов В. Д., Чернов В. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 216.
2. Готлиб Ю. Я., Лишиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Баланина И. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2299.
3. Александров И. В. Теория магнитной релаксации. М.: Наука, 1975, с. 341.
4. Егоров Е. А., Жиженков В. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 67.
5. Слоним И. Я., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1966, с. 187.
6. Федотов В. Д., Чернов В. М., Вольфсон С. И. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 9, с. 679.
7. Федотов В. Д., Чернов В. М. Хазанович Т. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 919.

Чувашский государственный университет  
им. И. Н. Ульянова

Поступила в редакцию  
18.IV.1984

УДК 541.64:539(2+3)

#### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПВХ НА ИХ СТРУКТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭНЕРГИЮ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРА С ПЛАСТИФИКАТОРАМИ

Ежов В. С., Юшкова С. М., Гузев В. В.,  
Мозжухин В. Б., Малышева Г. П., Тагер А. А.

Свойства любого полимерного материала зависят не только от его химического строения, молекулярной массы, количества и типа вводимых добавок, но также от предыстории образца, в частности, от условий пере-

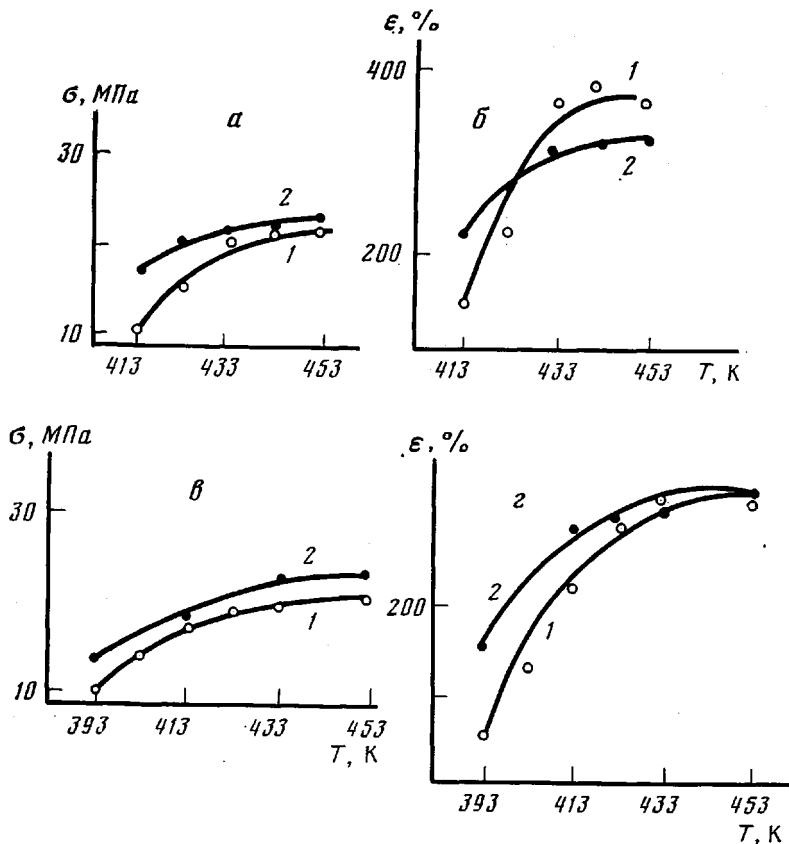


Рис. 1. Зависимость прочности (*а, в*) и удлинения (*б, г*) ненаполненных пленок ПВХ – ДОС (1) и ПВХ – ДОФ (2) (*а, б*) и наполненных пленок ПВХ – ДОС – АЭ (1) и ПВХ – ДОФ – АЭ (2) (*в, г*) от температуры вальцевания

работки. Процесс переработки – это не просто приданье изделию определенной формы, это – создание структуры, обеспечивающей оптимальное качество.

В данной работе исследовано влияние температуры переработки пластиков ПВХ на их механические свойства, структуру и энергетическое взаимодействие составляющих компонентов друг с другом.

Для исследования были взяты ненаполненные и наполненные пластифицированные композиции ПВХ. Использовали ПВХ марки С-70, имеющий среднечисловую молекулярную массу  $M_n = 55\,000$ . Пластификаторами служили промышленные образцы диоктилсебацинат (ДОС) и диоктилфталата (ДОФ). Все композиции содержали (вес. ч.): ПВХ – 100, пластификатора – 50 и термостабилизаторов – 8. Наполненные композиции содержали 15 вес. ч. аэросила марки А-175. После смешения компонентов в лопастном смесителе вальцевали в течение 5 мин при 413–453 К.

Механические свойства пластиков при растяжении определяли на разрывной машине марки ZM-100. Информацию о структуре композиций получали по электронно-микроскопическим фотографиям двухступенчатых реплик с поверхности среза вальцовых пленок и экструдированных жгутов. Исследования проводили на электронном микроскопе «Tesla BS-242». Данные электронно-микроскопических исследований в виде большого числа снимков (около 20 в каждой серии) произвольно взятых поверхностей среза статистически обрабатывали методами стереометрического анализа [1].

Теплоты взаимодействия ПВХ с пластификаторами и наполнителями рассчитывали по закону Гесса на основании экспериментально измеренных теплот смешения ПВХ, пластификатора, наполнителя и их смесей с тетрагидрофураном (ТГФ) [2]. Все калориметрические измерения проводили на микрокалориметре типа Кальве. Суммарная относительная погрешность измерения тепловых эффектов не превышала 2%.

**Механические свойства.** Из рис. 1 видно, что для наполненных и ненаполненных композиций наблюдается единая закономерность – прочность

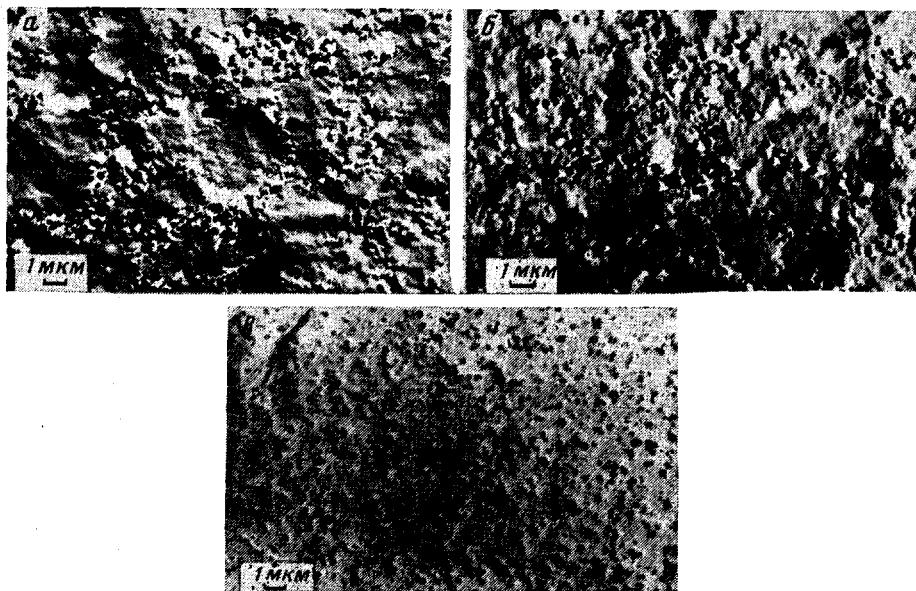


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки пленок пластифицированного ДОС ПВХ, наполненных аэросилом и полученных при 393 (а), 413 (б), 453 К (с)

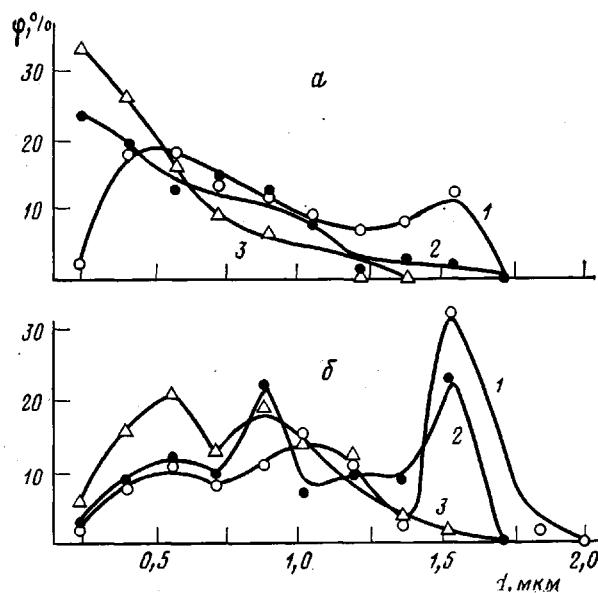


Рис. 3. Распределение глобул по размерам ( $d$  — диаметр,  $\phi$  — объемная доля глобул) в композициях пластифицированного ДОФ (а) и ДОС (б) ПВХ, наполненных аэросилом в зависимости от температуры вальцевания. а: 1 — 393, 2 — 413, 3 — 433 К; б: 1 — 393, 2 — 433, 3 — 453 К

и удлинение образцов с повышением температуры вальцевания возрастают и достигают постоянных значений, не изменяющихся при дальнейшем повышении температуры переработки. При этом в области более низких температур вальцевания кривые для системы ПВХ — ДОФ расположены выше кривых для системы ПВХ — ДОС. Такое расположение сохраняется для некоторых систем и при более высоких температурах, но в ряде случаев при 413 К кривые сливаются.

Эта закономерность, очевидно, связана с разрушением структуры ПВХ при вальцевании, происходящем под влиянием теплового движения

и пластификаторов, что подтверждается прямыми структурными исследованиями.

**Структура пластикатов.** Количество описание процесса изменения структуры пластифицированных ПВХ-композиций при вальцевании оказалось возможным при исследовании систем, наполненных аэросилом, так как известно, что последний является «меткой» глобулярной надмолекулярной структуры ПВХ [3].

На рис. 2 представлены электронно-микроскопические снимки композиций пластифицированного ДОС ПВХ с аэросилом. Видно, что глобулярная структура ПВХ с повышением температуры вальцевания постепенно разрушается. Аналогичная картина наблюдается и для композиций, пластифицированных ДОФ. Результаты количественной обработки представлены на рис. 3 и 4.

Структурные единицы менее 0,2 мкм соизмеримы с расстояниями между частицами аэросила, поэтому определение их методом метки высокодисперсным наполнителем затруднено. Из анализа кривых распределения видно, что для системы с ДОФ (рис. 3, а) максимум объема глобулярных образований приходится на глобулы диаметром 0,4–0,7 мкм. По мере роста температуры уменьшается доля крупных глобул, а доля мелких растет, пик объемной доли исчезает, сдвигаясь, вероятно, в область диаметров меньших 0,2 мкм, разрушение идет до более мелких структур.

При невысоких температурах вальцевания композиций с ДОС (рис. 3, б) сохраняется значительная доля глобулярных образований большого размера. При повышении температуры происходит их разрушение, причем, по-видимому, в несколько стадий, о чем свидетельствует мультимодальность кривых. Общая доля глобул в полимерной композиции при повышении температуры вальцевания монотонно уменьшается (рис. 4), при этом доля глобул для системы с ДОС при всех изученных температурах вальцевания превышает таковую для композиций с ДОФ, что, вероятно, во

многом определяется энергетикой взаимодействия ПВХ с этими пластификаторами.

**Теплоты взаимодействия.** На рис. 5, а представлены данные о зависимости теплот смешения с ТГФ непластифицированного и пластифицированного ПВХ от температуры вальцевания образцов. Все изученные композиции растворяются в ТГФ с выделением тепла, значительно большим по абсолютной величине для непластифицированных, чем для пластифицированных образцов, что обусловлено сильным энергетическим взаимодействием ПВХ с изученными пластификаторами [2].

Из рис. 5, а видно, что с повышением температуры вальцевания абсолютная величина теплоты растворения непластифицированного ПВХ растет. Это объясняется разрушением структуры полимера, происходящим только под влиянием теплового воздействия, и высвобождением при этом активных групп, взаимодействующих с ТГФ. Теплоты растворения пластифицированных образцов в ТГФ с температурой вальцевания изменяются слабее, однако эти данные трудно трактовать, так как в полученные величины входит теплота взаимодействия пластификаторов с ТГФ.

Рис. 4. Изменение общей объемной доли глобул в композициях пластифицированных ДОФ (1) и ДОС (2) ПВХ, наполненного аэросилом, в зависимости от температуры вальцевания

пластифицированного ПВХ растет. Это объясняется разрушением структуры полимера, происходящим только под влиянием теплового воздействия, и высвобождением при этом активных групп, взаимодействующих с ТГФ. Теплоты растворения пластифицированных образцов в ТГФ с температурой вальцевания изменяются слабее, однако эти данные трудно трактовать, так как в полученные величины входит теплота взаимодействия пластификаторов с ТГФ.

На основании экспериментальных данных по закону Гесса [2] были рассчитаны теплоты взаимодействия ПВХ с пластификаторами. Из рис. 5, б следует, что для обеих изученных систем наблюдается экзотермическое смешение, и абсолютные значения  $\Delta H^\circ$  возрастают по мере повышения температуры вальцевания, т. е. по мере разрушения структуры полимера.

Для образцов, вальцованных при температуре ниже 413 К, теплоты взаимодействия ПВХ с обоими пластификаторами близки, а для образцов, вальцованных при более высоких температурах, кривая системы ПВХ – ДОФ проходит выше кривой системы ПВХ – ДОС. Это связано с различным термодинамическим сродством этих пластификаторов к ПВХ, что проявляется как в величинах параметра  $\chi_1$  [4], так и в фазовых диаграммах систем [5]. ДОФ как растворитель ПВХ лучше, чем ДОС ( $\chi_1$  соответственно равны –0,03 и +0,53).

При комнатных температурах ПВХ смешивается ограниченно с обоими пластификаторами, при нагревании смешиваемость улучшается и насту-пает неограниченное смешение. Обе системы характеризуются бинодалей-

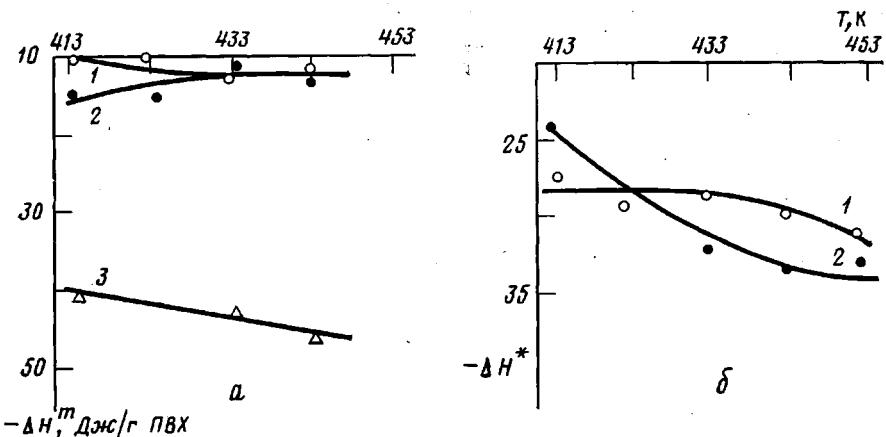


Рис. 5. Теплоты смешения ПВХ (3), ПВХ – ДОФ (2), ПВХ – ДОС (1) с ТГФ (а) и взаимодействия ПВХ с ДОС (1) и ПВХ с ДОФ (2) от температуры валь-цевания (б)

ми с верхней критической температурой растворения (ВКТР), которая выше для системы ПВХ – ДОС, чем для системы ПВХ – ДОФ (соответственно 433 и 413 К), что находится в согласии с параметрами  $\chi_1$ .

Из сопоставления рис. 5, б и 1 видно, что механические свойства пластификаторов ПВХ с температурой вальцевания изменяются в области температур ниже ВКТР систем. Поскольку в системах имеются структурные неоднородности, разрушающиеся при нагревании, в области температур выше ВКТР системы менее гетерогенны, и это обеспечивает улучшение механических свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976. 272 с.
- Юшкова С. М., Тагер А. А., Бессонов Ю. С., Гузев В. В., Ежов В. С. Высокомолекул. соед. А, 1982, т. 24, № 7, с. 1373.
- Гузев В. В., Борт Д. Н., Передереева С. И. Коллоид. журн., 1971, т. 33, № 3, с. 341.
- Darby I. R., Touchetten N. W., Searc K. Polymer Engng Sci., 1967, № 7, p. 295.
- Суворова А. И., Андреева В. М., Иканина Т. В., Зырянова Л. Р., Сорокина И. И., Тагер А. А. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 9, с. 910.

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

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
18.IV.1984