

K62

P-P

506/-

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР  
КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ИМ. А. М. ГОРЬКОГО

---

Б. С. КОДУШАЕВ

На правах рукописи

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ НАПОЛНЕННОГО И ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛВИ-  
НИЛХЛОРИДА

/01.054 - молекулярная физика/

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Киев - 1970

НБ НПУ  
імені М.П. Драгоманова



100313226

Работа выполнена в отраслевой лаборатории теплофизики полимерных и дисперсных материалов кафедры физики Киевского государственного педагогического института им.А.М.Горького.

Научный руководитель - кандидат физико-математических наук, доцент М.В.ВЕНЕДИКТОВ.

Официальные оппоненты:

1. Доктор физико-математических наук, профессор С.Я.ФРЕНКЕЛЬ /Институт Высокмолекулярных Соединений АН СССР
2. Кандидат химических наук В.И.СУРОВЦЕВ /Киевский государственный университет им.Т.Г.Шевченко/

Ведущее предприятие:

Проблемная лаборатория инженерной теплофизики и лаборатория структурно-механических свойств полимеров КТИИП.

Автореферат разослан "23" сентября 1970 г.

Защита состоится " " 1970 г.

на заседании Ученого Совета Киевского государственного педагогического института им.А.М.Горького /Киев-30, Бульвар Шевченко, 22/24, Ученому секретарю Совета/.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Современная теория высокомолекулярных соединений рассматривает полимеры как упорядоченные системы, образованные разнообразными элементами надмолекулярной структуры. Возможность управления процессами структурообразования в полимерах с помощью наполнителей, пластификаторов и стабилизаторов позволяет в некоторой мере направленно регулировать и стабилизировать свойства полимерных тел. Вместе с тем, несмотря на наличие широкого круга стабилизаторов и наполнителей, весьма ограниченное их количество в той или иной мере удовлетворяет основным требованиям к ним и обеспечивает необходимые свойства изделий. Поэтому вопрос изыскания новых эффективных и в то же время доступных наполнителей и стабилизаторов наиболее распространенных полимеров, эксплуатация которых немаловажна без указанных ингредиентов, приобретает большую актуальность. К числу таких полимеров можно отнести поливинилхлорид (ПВХ), производство которого с каждым годом возрастает.

Особый интерес представляет изучение возможности разработки такого наполнителя, который при этом являлся бы одновременно и стабилизирующим агентом. Таким компонентом может быть высокодисперсный наполнитель, поверхность которого модифицирована ионами тяжелых металлов, способными стабилизировать тепло- и термостойкость систем.

Известно, что в аморфных полимерах надмолекулярные структуры весьма несовершенны и их изучение прямыми методами затруднено. Поэтому необходимо было выбрать ряд структурно-чувствительных методов, позволяющих исследовать комплекс свойств полимерного материала при изменении его надмолекулярной структуры в зависимости от количества ингредиентов в системе и типа

модификации наполнителей.

Исходя из этого, мы поставили перед собой следующие задачи:

1. Выбрать и при необходимости усовершенствовать наиболее эффективные методы исследования изменения структурно-чувствительных свойств полимера под влиянием незначительных добавок дисперсных наполнителей и пластификатора, а также проследить взаимосвязь между изменением свойств и надмолекулярным структурообразованием полимера.

2. Выбрать высокодисперсные наполнители, характеризующиеся достаточно высокой ионообменной способностью, и модифицировать поверхность дисперсных частиц различными ионами. При этом ионы - модификаторы должны быть выбраны таким образом, чтобы они, будучи адсорбированы на поверхности высокодисперсного наполнителя, оказывали стабилизирующее действие на наполняемый полимер. В то же время эти ионы не должны снижать свойства дисперсной добавки как наполнителя. Указанным требованиям удовлетворяют выбранные нами минеральные наполнители бентонит и каолин, в качестве ионов-модификаторов были использованы ртуть, висмут и свинец.

3. Исследовать влияние указанных наполнителей в естественном и модифицированном виде на многотонажный промышленный полимер, для которого проблема подбора оптимальных наполнителя и стабилизатора является актуальной. Поэтому в качестве исследуемого полимера выбрали поливинилхлорид, который также интересен как модельный, поскольку обладает способностью к изменению своей надмолекулярной структуры в весьма широком диапазоне /от полностью аморфизованного до низкокristаллического/.

4. Изучить влияние пластификатора на способность поливи-

нилхлорида реагировать на введение наполнителей с различной химической природой поверхности частиц, изменением надмолекулярной структуры и свойств. Пластифицирование исследуемых композиций проводили дибутилфталатом /ДБФ/.

5. Определить роль взаимодействия между полимером и наполнителем, изменения надмолекулярной структуры полимера и структурообразования наполнителя в формировании физико-механических и теплофизических свойств системы в зависимости от физического состояния полимерного компонента, присутствия пластификатора и модификации наполнителя.

6. Используя фононную теорию, предложенную Я.И.Френкелем для низкомолекулярных веществ, исследовать механизм теплопереноса в многокомпонентных полимерных системах.

7. На основании комплексного исследования свойств поливинилхлоридных композиций установить и проверить взаимосвязь некоторых физико-механических и теплофизических характеристик.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и общих выводов. Кроме того, работа содержит список использованной литературы, 64 рисунка и приложения таблиц экспериментальных данных.

ПЕРВАЯ ГЛАВА содержит литературный обзор работ по феноменологической, термодинамической и молекулярно-кинетической теории релаксационных явлений, а также экспериментальных методов и результатов исследования влияния надмолекулярного структурообразования полимера на статические, динамические и теплофизические свойства полимерных систем.

ВТОРАЯ ГЛАВА посвящена описанию объектов и методов исследования, а также их усовершенствования.

В качестве объекта исследования был выбран поливинилхло-

рид суспензионной полимеризации марки ПВХ-С65. В качестве растворителя использовали циклогексанон /  $T$  кипения =  $425,5^{\circ}\text{K}$ ;  $\rho_{\text{Д}}^{290^{\circ}\text{K}} = 0,9466/$ . Из полученного 3%-ного раствора ПВХ пересаждали трехкратным объемом метанола /  $T$  кипения =  $335^{\circ}\text{K}$ ;  $\rho_{\text{Д}}^{290^{\circ}\text{K}} = 0,7925/$ . Осажденный полимер многократно промывали метанолом и сушили на воздухе, а затем в вакууме при  $320^{\circ}\text{K}$  до постоянного веса. Средневесовая молекулярная масса ПВХ, определенная вискозиметрически, оказалась равной  $1,4 \cdot 10^5$ . Пластификацию проводили дибутилфталатом /ДБФ//  $\rho^{290^{\circ}\text{K}} = 1,0466 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{Д}}^{290^{\circ}\text{K}} = 1,4928/$ .

В качестве наполнителей выбраны глинистые минералы бентонит и каолин, позволяющие модифицировать поверхность с целью изменения взаимодействия наполнителя с полимером.

Для получения глинистых минералов, модифицированных ионами свинца, суспензий каолина и бентонита обрабатывали раствором азотнокислого свинца в количестве, составляющем десятикратный избыток по сравнению с ионообменной емкостью минерала. Чтобы избежать разрушения кристаллической решетки наполнителя, замещение проводили в две стадии.

Ртутную форму наполнителей готовили обработкой водных суспензий каолина и бентонита раствором азотнокислой ртути.

Висмутовую форму глинистых минералов получали обработкой каолина и бентонита азотнокислым висмутом в слабокислой среде во избежание гидролиза соли.

Совмещение наполнителей с полимером проводили совместным их осаждением из общей дисперсной среды.

Пластифицированные системы готовили введением ДБФ в виде метанольного раствора в пересаженный ПВХ или композиции с наполнителем с последующим удалением спирта упариванием на воздухе и в вакууме. Количество введенного пластификатора контро-

лировали весовым методом.

Образцы готовили горячим прессованием.

Для суждения о структурных превращениях, протекающих в ПВХ под действием выбранных ингредиентов, исследовали свойства полимера с помощью структурно-чувствительных методов, выбор которых определялся способностью регистрировать изменения структуры и свойства композиций под влиянием незначительных добавок наполнителей и пластификатора.

О механических свойствах ПВХ-систем судили по их поведению в статических механических полях путем определения предельной прочности на сжатие, изгиб, удельной ударной вязкости и твердости.

Изучение подвижности структурных единиц полимера проводили с помощью динамических и теплофизических методов. С целью расширения возможностей импульсного ультразвукового метода с проходящим сигналом совместно с методом вращающейся пластины проведено его усовершенствование путем создания кюветы дифференциальных измерений, содержащей излучатель и два приемника ультразвуковых колебаний, один из которых подвижный.

Среди методов исследований теплофизических свойств полимеров определенными преимуществами обладают динамические методы. Поэтому удельную теплоемкость  $/C_p/$  определяли методом проведения опыта в чисто диатермических условиях, а коэффициент теплопроводности  $/\lambda/$  ПВХ-композиций - скоростным методом в условиях монотонного разогрева образца.

Температуры стеклования  $/T_g/$  и текучести  $/T_f/$  определены термомеханическим методом на сконструированном нами автоматическом приборе, с помощью которого также исследовано термическое

расширение ряда ПВХ-систем.

Использование в качестве измерительного блока специально разработанного индуктивного датчика деформации позволило нам производить непосредственную запись термомеханических кривых в широком интервале температур на диаграммной ленте многоканального электронного самописца.

Термодеструкцию ПВХ-композиций исследовали методом динамического термогравиметрического анализа и с помощью ИК-спектров пленок на спектрофотометре ИР-20 по изменению с температурой полосы  $1730 \text{ см}^{-1}$ , которая обусловлена валентными колебаниями групп  $\text{C}=\text{O}$ , появляющихся в продуктах разложения полимера. ИК-спектры ПВХ-систем позволили высказать определенные суждения и о структурных изменениях полимера под воздействием наполнителей и пластификатора.

ТРЕТЬЯ ГЛАВА посвящена вопросам изучения теплотермостойкости и релаксационных свойств ПВХ-композиций в области механических полей.

Исследования механических свойств систем в области статических механических полей показали, что естественные бентонит и каолин, в отличие от модифицированных наполнителей, незначительно влияют на свойства ПВХ-композиций. Характер наблюдаемых зависимостей описывается рядом предложенных эмпирических уравнений. Незначительная величина сил адгезии между поверхностью частиц естественного наполнителя и полимером приводят к появлению ослабленных участков в наполненной системе, сконцентрированных на границе раздела фаз. С этой области и начинается разрушение ПВХ-систем с естественными наполнителями. В области  $10\pm 12\%$  наполнителя наблюдается развитие его коагуляционного структуро-

образования, что еще более значительно сказывается в уменьшении прочностных свойств ПВХ-систем. Сравнение теоретических и экспериментальных результатов исследования прочностных свойств систем показывает, что на их величину влияет также характер изменения полимерной матрицы.

Термомеханические исследования показали, что  $T_c$  и  $T_f$  систем с естественными наполнителями в области их концентрации до 4% практически равны соответствующим характеристикам исходного полимера. Дальнейшее возрастание содержания таких наполнителей приводит к незначительному повышению температур перехода, что связано с ограничением подвижности цепей за счет уменьшения числа конформаций макромолекул ПВХ на поверхности высокодисперсных наполнителей. Кроме того, развитие коагуляционного структурообразования наполнителя уменьшает деформируемость материала, что воспринимается как рост температур перехода. На наличие слабого адгезионного взаимодействия между компонентами на границе раздела фаз указывают и ряд других данных.

Исследования динамических свойств систем с естественными наполнителями в области звуковых частот показали, что в стеклообразном состоянии величина  $\operatorname{tg} \delta$  мало зависит от содержания наполнителей в системе. Следовательно, естественные наполнители не изменяют подвижности элементов структуры в такой степени, чтобы это заметным образом отразилось на величине  $\operatorname{tg} \delta$  в стеклообразном состоянии. Линейное возрастание модуля упругости от концентрации естественных наполнителей указывает, что основную роль в таких системах играет гидродинамический эффект наполнения.

Исследование вязко-упругих свойств систем с естественными наполнителями в области 0,8-2,5 Мгц механического воздействия

показали, что в рассмотренной области содержания наполнителей модуль продольной волны изменяется от 9,0 до  $9,5 \cdot 10^9$  н/м<sup>2</sup>, а сдвиговой волны  $/G'/$  от 2,0 до  $2,5 \cdot 10^9$  н/м<sup>2</sup>, коэффициент Пуассона составляет  $0,35 \pm 0,04$ . Теоретический расчет коэффициента поглощения, выполненный в релеевском приближении, показал, что в таких системах основной эффект обусловлен частичным заполнением объема жесткими включениями.

При этом характер изменения свойств гетерогенной системы определяется в основном полимерным связующим. Хорошее совпадение теоретических расчетов, выполненных по методу самосогласованного поля, с результатами эксперимента говорит о том, что, в случае отсутствия достаточно сильного взаимодействия между компонентами, наполнитель можно рассматривать как инородное тело в среде полимера без учета структурных изменений последнего.

Поскольку выбранные методы являются структурно-чувствительными, то проведенные с их помощью исследования показывают, что существенного изменения структуры ПВХ в данном случае не происходит. Полученные выводы подтверждаются данными ИК-спектроскопии. Кроме того, исследования термостабильности показали, что в области малых концентраций естественные наполнители не влияют на величину энергии активации и температуру начала деструкции ПВХ, которые соответственно равны  $6 \cdot 10^3$  дж/моль и  $385^\circ\text{K}$ . В области больших содержаний наполнителей имеет место уменьшение величины энергии активации до  $51 \cdot 10^3$  дж/моль для систем с Просляновским каолином и до  $59 \cdot 10^3$  дж/моль с Пыжевским бентонитом.

Исследования термостабильности систем, содержащих наполнители с ионами ртути, висмута и свинца на поверхности, показали, что при температуре выше  $510^\circ\text{K}$  происходит разложение ПВХ

с разрушением основной цепи макромолекул и присутствие наполнителей сказывается мало, в отличие от области более низких температур, где модифицированные наполнители термостабилизируют полимер. Кроме того, возрастает величина энергии активации, определенная по методу Фримена-Кэррола, которая в случае наиболее активного ртутного бентонита при 15% его содержания в системе составляет  $147 \cdot 10^3$  Дж/моль, причем интенсивное возрастание ее величины происходит при введении до 4% наполнителей. Анализ полученных зависимостей показывает, что величина энергии активации процесса дегидрохлорирования возрастает при введении модифицированных наполнителей в пределах, полученных ранее для ПВХ с более упорядоченной надмолекулярной структурой.

Исходя из этого, следует ожидать, что такое модифицирование может привести и к повышению активности наполнителей. Действительно, наблюдается возрастание прочностных свойств композиций с модифицированными наполнителями. Наилучшие механические показатели имеют композиции, содержащие ртутную модификацию наполнителей, несколько меньше висмутовую и свинцовую. Некоторое уменьшение прочностных свойств имеет место лишь в области содержаний наполнителей более 10%.

Расчет оптимальных параметров физико-механических свойств показал начальное усиление только для систем с модифицированными наполнителями. Усиление при малых содержаниях ингредиентов, содержащих ионы ртути, висмута и свинца на поверхности, свидетельствуют о распространении влияния твердой фазы наполнителей на значительный объем ПВХ.

При исследовании концентрационной зависимости ряда свойств наблюдается наличие максимума или перегиба на кривых свойство-

концентрация ингредиентов, что указывает на завершение структурообразования наполнителей после достижения определенного их критического содержания.

Исследования в области динамических механических полей на частоте  $20 \pm 500$  гц показали, что резкое повышение  $E^I$  и уменьшение  $tg\delta$  систем с модифицированными наполнителями наступает при заполнениях до 4%. Дальнейшее увеличение содержания наполнителей приводит к уменьшению скорости изменения исследуемых свойств.

В области ультразвуковых частот характер изменения вязкоупругих свойств таких композиций с заполнением также не носит линейный характер, а имеет тенденцию к насыщению. Рассматривая наполненный ПВХ как микронеоднородную среду, по методу самосогласованного поля рассчитаны эффективные значения модулей упругости. Сопоставления теоретических величин с их экспериментальными значениями показало, что одна и та же модель среды с естественными и модифицированными наполнителями не может быть принята вследствие различных изменений полимерной матрицы.

Вид концентрационных зависимостей структурно-чувствительных свойств наполненного ПВХ, особенно для малонаполненных композиций, говорит в пользу индукционного механизма изменения надмолекулярной структуры и релаксационных свойств полимера под действием твердой поверхности наполнителей. Реализация индукционного изменения структуры и свойств полимеров возможна при наличии способности структурных элементов полимера к кооперативному движению и достаточно сильного взаимодействия полимера с поверхностью наполнителя. Природа ПВХ определяет выполнение первого условия. Второе условие не выполняется при наличии в системе естественных наполнителей. Различие в поведении ПВХ с естест-

венными и модифицированными наполнителями связано только с наличием различных обменных ионов на поверхности глинистых минералов.

Повышенная активность наполнителей, модифицированных ионами тяжелых металлов, объясняется возникновением между поверхностью каолина и бентонита, содержащей ионы  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$  и макромолекулами ПВХ, содержащими полярные группы хлора, прочных координационных связей по типу донорно-акцепторного взаимодействия. Ионы свинца, висмута и ртути обладают акцепторными свойствами и способны принять неподеленные пары электронов атома хлора, проявляющего донорные свойства. Энергия взаимодействия максимальна в случае ртутного бентонита и каолина по сравнению с висмутовым, свинцовым и естественным, что хорошо согласуется с данными по устойчивости хлоридных комплексов этих материалов.

Мы полагаем, что за счет такого взаимодействия происходит уменьшение подвижности атомов хлора, что приводит к поляризации C-Cl- связи, являющейся первой стадией реакции дегидрохлорирования ПВХ, при более высоких температурах.

В то же время зависимость энергии активации процесса термодеструкции ПВХ от содержания активных наполнителей имеет такой же вид, как и концентрационные зависимости других исследованных структурно-чувствительных свойств. Следовательно, изменение параметров процесса термодеструкции полимера связано не только с непосредственным взаимодействием атомов хлора с поверхностью дисперсных частиц, но и с изменением структурного упорядочения полимера, в том числе и на значительных удалениях от твердой поверхности. Полученные выводы подтверждают данные ИК-спектроскопии.

Таким образом, как физико-механические свойства, так и

термическую устойчивость ПВХ можно изменять путем направленного изменения надмолекулярного упорядочения полимера.

Комплексное изучение пластифицированного и наполненного пластифицированного ПВХ показало существенное различие в механизме действия пластификатора в области малых и больших его концентраций. В области малых /до 3+4%/ концентраций ДБФ наблюдается возрастание прочностных свойств полимера, модулей упругости и уменьшение  $t_{g\delta}$ . Ультразвуковые исследования показали наличие дисперсии динамических модулей упругости и поглощения продольной и сдвиговой волны не только в переходной области и высокоэластическом состоянии, но и в стеклообразном. При этом для пластифицированных систем, как и для исходного ПВХ, мнимые части объемного модуля и модуля сдвига сравнимы по величине. Распределение времен релаксации для сдвигового и объемного релаксационных процессов показало, что механизмы объемной и сдвиговой деформации композиций ПВХ тесно связаны между собой за счет широкого распределения времен релаксации.

Пластификация систем с естественными наполнителями приводит к уменьшению прочностных свойств, твердости, термостойкости,  $T_c$  и  $T_g$ . Исследование вязко-упругих свойств в области звуковых и ультразвуковых частот показали, что в таких системах во всей рассмотренной области содержания ДБФ упорядочение структуры ПВХ не наблюдается.

Для пластифицированных композиций с модифицированными наполнителями в области малых /4+6%/ содержания ДБФ наблюдается возрастание прочностных свойств, и только при больших содержаниях пластификатора имеет место их уменьшение. При этом возрастание интенсивности полосы  $1730 \text{ см}^{-1}$  отмечается в области более

высоких температур по сравнению с пластифицированными системами, содержащими естественные наполнители.

Исследования в области звуковых частот показали, что при содержании ДБФ до 3+4% в таких системах наблюдается возрастание  $E^I$  и уменьшение  $tg\delta$ . При значительных содержаниях ДБФ величина  $E^I$  уменьшается, а  $tg\delta$  возрастает. В области ультразвуковых частот при малых содержаниях ДБФ также имеет место возрастание  $E^I$ ,  $G', \nu$  и уменьшение  $E'', G'', K''$ .

Полученные данные свидетельствуют о том, что малые количества ДБФ не исключают донорно-акцепторного взаимодействия ПВХ с модифицированной поверхностью наполнителя. Повышение количества ДБФ в системе приводит, в соответствии с известными механизмами пластификации, к резкому уменьшению кооперативности движения структурных единиц полимера, падению его способности к индуцированному изменению структуры и нарушению условий возникновения донорно-акцепторной связи между полимером и наполнителем. Это возможно как за счет адсорбции молекул пластификатора поверхностью дисперсных частиц, так и за счет сольватационного эффекта.

ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА посвящена рассмотрению теплофизических свойств и их взаимосвязи с физико-механическими свойствами для ПВХ-композиций.

Исследование температурной зависимости  $C_p$  ПВХ-композиций показало, что в рассмотренной области температур можно выделить три характерных участка, соответствующих областям: стеклообразного, переходной области и высокоэластического состояния. С помощью эмпирических уравнений описан характер изменения  $C_p = f(T)$  и содержания ингредиентов, а также дано объяснение зависимости  $C_p, \Delta C_p, T_g, \Delta t_c$  с точки зрения молекулярно-кинетической теории.

Для систем с естественным каолином и бентонитом во всей области их содержания незначительное уменьшение величины  $S_p$  связано с уменьшением гибкости макромолекул и ограничением подвижности структурных элементов полимера под действием твердой поверхности. Характер концентрационной зависимости  $S_p, \Delta S_p, T_g, \Delta t_c$  указывает на отсутствие значительных структурных изменений ПВХ под действием минеральных наполнителей.

При содержании в системе более 5-8% бентонита и каолина с ионами тяжелых металлов на поверхности наступает насыщение в изменении  $S_p, \Delta S_p, T_g, \Delta t_c$ , что связано с уменьшением подвижности структурных элементов за счет взаимодействия компонентов на границе раздела фаз и изменением полимерной матрицы. Кроме того, происходит разрыхление полимера и освобождение за счет этого кинетических структурных единиц. Показано, что в зависимости от типа и содержания твердой дисперсной фазы в композиции преобладает один из указанных эффектов.

По мере возрастания содержания ДБФ в системе с естественными наполнителями наблюдается увеличение  $S_p$  в области стеклообразного состояния и сужение области расстекловывания  $/\Delta t_c/$ , что указывает на сдвиг релаксационного спектра полимера в область малых времен релаксации. Для систем с модифицированными наполнителями в области содержания ДБФ до 3-4% изменение  $S_p, \Delta S_p, T_g, \Delta t_c$  указывает, что адсорбция пластификатора на поверхности твердой фазы незначительна и подвижность надмолекулярных образований практически не изменяется.

В переходной области данные величины определяются изменением подвижности структурных элементов ПВХ за счет взаимодействия полимера с наполнителем и характером пластификации.

Исследования в области высокоэластического состояния показали, что повышенные значения  $C_p$  обусловлены перестройкой ближнего порядка, требующей затраты тепла.

По данным комплекса свойств ПВХ-композиций были определены величины  $C_v$ . В области стеклообразного состояния различие между  $C_p$  и  $C_v$  составляет  $5 \pm 10\%$ . Скорость изменения  $(C_p - C_v) / C_p$  с температурой определяется количеством и типом ингредиентов в системе, а также структурными изменениями ПВХ.

На изменения надмолекулярной структуры под действием рассмотренных ингредиентов указывают и данные по исследованию теплопроводности ПВХ-композиций. Для всех систем наблюдается возрастание  $\lambda$  с увеличением температуры и после достижения максимальной величины в области температуры стеклования  $\lambda$  уменьшается.

Для ряда ПВХ-композиций зависимость  $\lambda - T$  описывается эмпирическими уравнениями.

Представления Я.И.Френкеля о фононах как частицах, эквивалентных квантам энергии акустических волн, позволили характеризовать перенос тепла в полимерных системах определенной скоростью и эффективной длиной свободного пробега  $(\bar{l}_{\text{эфф}})$  этих носителей. Это дало возможность рассмотреть теплоперенос в ПВХ-композициях как результат двух процессов: 1. Обмена энергией между атомами главной цепи макромолекулы, связанными между собой силами главных валентностей и 2. обмена энергией между атомами или группами атомов, не входящих в главную цепь, а также между соседними макромолекулами.

Температурная зависимость  $\lambda$  ПВХ-систем рассматривается

с точки зрения изменения с температурой числа фононов и рассеяния их на подвижных элементах структуры.

Проведенные исследования в глубоком стеклообразном состоянии показали, что для исходного полимера  $\bar{\lambda}_{эфф}$  равно  $1,48\text{Å}$ , что соизмеримо с величиной межатомного расстояния элементов главной цепи макромолекул. Введение ДБФ приводит к возрастанию ее величины в области  $5+6\%$  ДБФ.

Для наполненных систем отмечается линейное возрастание  $\lambda$  при концентрации естественных наполнителей до  $9+12\%$  с последующим отклонением от линейности, что связано с коагуляционным структурообразованием частиц наполнителя и нарушением монолитности ПВХ-систем. Дается эмпирическая зависимость  $\lambda$  от содержания бентонита и каолина в системе.

Расчет эффективных значений  $\lambda$ , выполненный по формуле Максвелла-Эйкена, показал, что ПВХ-системы некорректно рассматривать как простую механическую смесь компонентов. Различие в расчетных и экспериментальных значениях  $\lambda$ , которое максимально для систем с ртутной модификацией бентонита, указывает на изменение надмолекулярной структуры полимерной матрицы.

Введение в ПВХ естественных наполнителей не приводит к существенному изменению  $\bar{\lambda}_{эфф}$ , которая возрастает в случае наличия модифицированных наполнителей. В области наполнения более  $6+8\%$ , когда уже произошли основные структурные превращения полимера, интенсивность возрастания  $\bar{\lambda}_{эфф}$  уменьшается, что связано с увеличением термического сопротивления на границе раздела фаз полимер-наполнитель.

Расчет  $\lambda$  пластифицированных композиций ПВХ показал, что экспериментальные значения  $\lambda$  таких систем выше, чем расчетные, особенно в области содержания ДБФ до  $5\%$ .

Исследование  $\lambda$  наполненных пластифицированных систем, содержащих естественные глинистые минералы, показали, что введение ДБФ в количестве до 4±6% приводит к возрастанию величины во всей области концентраций наполнителей. В области содержаний ДБФ более 4±6% в таких системах наблюдается некоторое уменьшение относительного изменения  $\lambda$  ПВХ-композиций. Наблюдаемый характер зависимостей связан с изменением надмолекулярного структурообразования ПВХ под действием выбранных ингредиентов.

В присутствии оптимальных концентраций модифицированных наполнителей /порядка 6±8%/ и в области содержаний ДБФ менее 4±6% отмечается упорядочение надмолекулярной структуры полимера и уменьшение величины термического контактного сопротивления на границе раздела фаз полимера с наполнителем.

При сравнении теоретических расчетов по определению  $\lambda$ , исходя из данных вязко-упругих характеристик, с экспериментальными результатами, отмечено, что в теоретических расчетах необходимо учитывать изменение расстояния между термически взаимодействующими атомами ПВХ под действием указанных ингредиентов. При рассмотрении поведения линейной цепочки линейного полимера под действием термических или механических полей, получены аналитические зависимости, выражающие взаимосвязь динамических, прочностных и теплофизических свойств полимера. Для ряда систем проведено сравнение расчетных и экспериментальных результатов.

Анализ температурной зависимости термических и механических коэффициентов устойчивости показал, что все они претерпевают изменения в температурном интервале, величина и положение которого зависит не только от условий эксперимента, но и от типа композиций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ посвящено комплексному рассмотрению роли взаимодействия на границе раздела фаз в формировании структуры и свойств ПВХ-композиций. Показано, что для существенного изменения физико-механических и теплофизических свойств ПВХ-систем необходимо достаточно сильное взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя и наличие высокой кооперативности движения элементов структуры полимера, обеспечивающей индуцированное изменение их подвижности вглубь объема.

Рассмотрено влияние температуры и пластификатора на каждый из этих факторов.

### В ы в о д ы

1. Исследовано влияние каолина и бентонита с различной природой поверхности частиц на физико-механические и теплофизические свойства поливинилхлорида в широком диапазоне температур и частот механического воздействия. Изучено изменение характера действия естественных и модифицированных ионами ртути, висмута и свинца глинистых минералов на свойства полимера в присутствии пластификатора.

2. Показано, что активность глинистых минеральных наполнителей, содержащих на поверхности ионы ртути, висмута и свинца, падает в ряду: ртутная, висмутовая и свинцовая форма бентонита и каолина. Естественные каолин и бентонит являются инертными наполнителями полимера и их введение в рассмотренной области концентраций незначительно изменяет комплекс рассмотренных свойств. Наиболее интенсивное изменение свойств систем с модифицированными наполнителями имеет место в области 5-8% их содержания, что связано с особенностями надмолекулярного структуро-

образования поливинилхлорида.

3. Установлено, что донорно-акцепторная связь между макромолекулами поливинилхлорида и модифицированной поверхностью бентонита и каолина играет значительную роль в формировании надмолекулярного упорядочения полимера. Необходимым условием возникновения такой связи является насыщение поверхности наполнителя акцепторными группами и наличие донорных свойств у полимера.

4. Показано, что свойства малонаполненных композиций, содержащих ртутную, висмутовую и свинцовую форму бентонита и каолина, определяются способностью поливинилхлорида к индуцированной передаче изменений структуры и свойств от приповерхностного слоя, где реализуется достаточное сильное взаимодействие между компонентами, в объем полимера.

5. Исследовано, что при повышении температуры механизм действия наполнителей изменяется за счет уменьшения, под действием температуры, способности поливинилхлорида к индуцированным структурным превращениям. Определяющим фактором в формировании физико-механических и теплофизических свойств при этом становится влияние наполнителя на структуру и свойства весьма ограниченного приповерхностного слоя полимера.

6. При исследовании термостабильности систем показано, что активность наполнителей определяется величиной энергии взаимодействия компонентов системы и характером надмолекулярного упорядочения структуры полимера.

7. Показано, что в области незначительных содержаний пластификатора для систем с модифицированными наполнителями, за счет ориентирующего эффекта их твердой поверхности, наблюдается формирование энергетически более предпочтительной структуры

полимера. Характер пластификации зависит от активности наполнителя, которая уменьшается при возрастании количества пластифицирующего агента. Пластификация гетерогенных систем рассматривается как результат понижения кооперативности движения элементов структуры с одной стороны и уменьшения величины энергии связи полимера с поверхностью частиц наполнителя - с другой.

8. Показано наличие количественной взаимосвязи между теплофизическими, вязко-упругими и прочностными характеристиками поливинилхлоридных композиций, а также отмечена их специфика в зависимости от структурных изменений полимерной матрицы.

Основные результаты работы докладывались на XIII Всесоюзной конференции по ВМС /МГУ, Москва, 1969/, на Всесоюзной конференции по физико-химической механике дисперсных материалов /Минск, 1969/, на научных конференциях КГПИ им.А.М.Горького /Киев, 1968, 1969/, на II Украинской межвузовской конференции по применению полимеров в машиностроении /Ворошиловград, 1969/, на VI научно-технической конференции Кишиневского политехнического института /Кишинев, 1970/, на II Украинской республиканской конференции по ВМС /Одесса, 1970/, на заседании секции "Теплофизические и массообменные свойства веществ" Всесоюзного научно-го Совета по проблеме "Массоперенос и теплоперенос в технологических процессах" /Киев, 1970/, на научном семинаре по физике полимеров в Институте Высокомолекулярных Соединений АН СССР /Дзвинград, 1970/, а также представлены в статьях:

1. Б.С.Колупаев, М.В.Венедиктов, В.П.Дуденко, В.М.Барановский, В.С.Тытченко, Исследование динамических модулей упругости наполненного полистирола и поливинилхлорида, материалы XIII научной Всесоюзной конференции по ВМС, МГУ, Москва, 1969.

2. М.Венедиктов, В.Дущенко, Б.Колупаев, П.Коноваленко, Индуктивный датчик для измерения деформаций, БМЖ, I, П, 1969.

3. М.В.Венедиктов, В.П.Дущенко, Б.С.Колупаев, Ю.Г.Тарасенко, Исследование термической деструкции наполненного поливинилхлорида, материалы докладов VI научно-технической конференции КПИ, Кишинев, 1970.

4. Б.С.Колупаев, М.В.Венедиктов, В.П.Дущенко, Ю.Г.Тарасенко, П.Г.Луцицкий, В.С.Тытченко, Физико-механические и теплофизические свойства наполненного поливинилхлорида, тезисы докладов Всесоюзной конференции по физико-химической механике дисперсных материалов, Мивск, 1969.

5. Б.С.Колупаев, Ю.Г.Тарасенко, В.П.Дущенко, М.В.Венедиктов, Вплив мінеральних наповнювачів на властивості полівинілхлориду, сб. "Актуальні питання фізики твердого тіла", Изд-во Вища школа, Київ, I, 127, 1970.

6. Ю.Г.Тарасенко, М.В.Венедиктов, В.П.Дущенко, Б.С.Колупаев, Исследование наполненного и пластифицированного поливинилхлорида, Высокомолек.соед. /в печати/.

7. Б.С.Колупаев, М.В.Венедиктов, В.П.Дущенко, Ю.Г.Тарасенко, М.С.Панченко, Ф.Ф.Леженин, Усиление и стабилизация поливинилхлорида модифицированными глинистыми минералами, тезисы докладов Второй республиканской конференции по ВМС, Изд-во "Наукова думка", Киев, 1970.

8. М.Венедиктов, В.Дущенко, Б.Колупаев, Ю.Тарасенко, В.Мудрик, Дослідження деяких фізико-механічних і теплофізичних властивостей композицій полівинілхлориду з мінеральними наповнювачами, БМЖ, 6, 1970.

9. Б.С.Колупаев, М.В.Венедиктов, В.П.Дущенко, Ю.Г.Тарасенко, Вязко-упругие свойства наполненного пластифицированного поливинилхлорида, Акуст. ж. /в печати/.