

УДК 541(64+183)

О ПРИРОДЕ ГРАНИЧНОГО СЛОЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
НА ПОВЕРХНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

*Гузеев В. В., Котенков В. И., Белякова Л. К.,
Померанцева Э. Г., Мартынова Л. М.*

Изучены гель-фракции композиций ПВХ, наполненных аэросилом, каолином, мелом, белой сажей и модифицированными аэросилами. Показано, что количество гель-фракции резко возрастает начиная с концентрации наполнителя, при которой образуется пространственная структура частиц. Методами термогравиметрического анализа и ИК-спектрографии гель-фракции, а также путем изучения обратимости объема при растяжении обнаружено наличие сшитого слоя ПВХ вблизи поверхности наполнителя, с которым связан «обычный» граничный слой.

Известно, что в результате энергетического взаимодействия полимеров с поверхностью наполнителей или геометрического ограничения последними части объема полимера вблизи поверхности наполнителей возникают граничные слои, свойства полимера в которых отличаются от свойств полимерной матрицы [1]. Образование граничных слоев характерно и для наполненных композиций ПВХ [2–4].

В настоящей работе при изучении гель-фракции композиций обнаружено возникновение вблизи поверхности некоторых наполнителей тонкого слоя сшитого ПВХ и рассмотрена природа этого явления.

Исследовали наполненные непластифицированные и пластифицированные композиции ПВХ. В пластифицированных композициях использовали диоктилфталат или диоктилсебацинат (ПВХ : пластификатор = 2 : 1). Композиции содержали порошкообразные наполнители, свойства которых приведены в табл. 1.

Метод заключался в экстракции ТГФ растворимой части композиции ПВХ (золь-фракции) и в термогравиметрическом анализе оставшейся нерастворимой части композиции (гель-фракции). Образец в виде провальцованный пленки весом ~200 мг помещали в мешочек из капроновой ткани (весом 200–300 мг), который заплавляли с помощью аппарата «Молния». Для уменьшения ошибки определения гель-фракции капроновую ткань предварительно промывали в ТГФ и высушивали до постоянного веса. Мешочки с образцами помещали в аппарат Сокслетта объемом 0,5 л, который наполовину заполняли ТГФ. Время экстракции при кипении ТГФ составляло 30 час. Общее время пребывания образцов в среде ТГФ в экстракторе 5 суток. За это время, как было установлено специальными опытами, процесс экстракций золь-фракции полностью заканчивался, и масса гель-фракции при дальнейшей выдержке в аппарате Сокслетта не изменялась. Мешочки, в которых находилась гель-фракция, на бухшая в ТГФ, сушка в термовакуумном шкафу сначала при нормальной температуре, а затем доводили до постоянного веса при 95–100°. Общее время сушки 18–20 час. Содержание гель-фракции находили как отношение веса образца после экстракции к весу его до экстракции.

Результаты определения гель-фракции непластифицированных и пластифицированных образцов с различным количеством наполнителей представлены на рис. 1 и 2. Из рис. 1 видно, что содержание гель-фракции в ненаполненных образцах не равно нулю, но не превышает 3 %. Наличие гель-фракции в ненаполненных образцах обусловлено, по-видимому, частичным сшиванием полимера при вальцевании. Далее видим, что наполнение до ~10 вес.% не приводит к увеличению гель-фракции. При дальнейшем наполнении (12–20 вес.%) проявляется различие в свойствах

наполнителей, а именно количество гель-фракции образцов с аэросилом А-200 и с модифицированными аэросилами АМ-2 и бутасилом возрастает, достигая ~40% (АМ-2, бутасил) и 72% (А-200) при содержании наполнителей в композиции 43 вес.%. Увеличение гель-фракции в образцах с БС-30 наблюдается при наполнении >25–30 вес.%. В образцах с каолином (до 32 вес.%) практически нет роста доли гель-фракции, при дальнейшем наполнении (до 43 вес.%) она скачкообразно возрастает (до 53 вес.%). Количество гель-фракции, соответствующее ненаполненному образцу, не изменяется при наполнении мелом до 43 вес.%.

Свойства исследованных наполнителей

Наполнитель	Удельная поверхность, м ² /г	Средний диаметр частиц, Å	Форма частиц	Плотность, г/см ³	ГОСТ, ТУ
Аэросил А-200	175	150	Сферическая	2,28	ГОСТ 14922-77
Аэросил, модифицированный аминофенилметилендиэтоксисиликоном (AM-2)	164	188	»	1,93	ТУ 6-18-221-75
Аэросил, модифицированный бутиловым спиртом (бутасил)	151	210	»	1,88	ТУ 6-18-159-73
Белая сажа (БС-30)	38	780	»	2,02	ГОСТ 18307-72
Дегидратированный каолин (Clay M-501)	10	2340	Пластинчатая	2,56	
Химически осажденный мел	3	7250	Неправильная	2,76	ГОСТ 8253-72

Введение пластификатора в образцы с высокодисперсным наполнителем (рис. 2) приводит к появлению гель-фракции при концентрации наполнителя >20 вес. %. В пластифицированных композициях с БС-30 и каолином (в противоположность непластифицированным) гель-фракция не образуется даже при концентрации наполнителей 43 вес. %. Введение мела, как и в отсутствие пластификатора, не приводит к образованию гель-фракции. Замена пластификатора не приводит к образованию гель-фракции. Замена пластификатора диоктилфталата на диоктилсебацинат не вызывает значительных изменений в количестве гель-фракции. Ощущимое количество гель-фракции в пластифицированных и непластифицированных композициях появляется при таких концентрациях наполнителя, когда наблюдается образование пространственной структуры его частиц, расположенных в межглобулярной области надмолекулярной структуры ПВХ [5]. Можно предположить, что содержание гель-фракции начинает возрастать лишь тогда, когда частицы наполнителя соединяются в единую систему посредством граничных слоев, в чем проявляется одна из сторон межфазного взаимодействия.

Введение пластификаторов отражается на образовании гель-фракции, а именно требуется большая, чем без пластификатора, концентрация наполнителя для образования системы из связанных частиц его, что свидетельствует об уменьшении толщины прослоек полимера между соседними частицами. Для каолина и БС-30 в присутствии пластификатора невозможно получить прочную структуру связанных частиц даже при концентрации наполнителя 43% (максимальной концентрации в проведенных экспериментах).

Представляло интерес оценить толщину прослоек ПВХ, которые связывают частицы наполнителей настолькоочно прочно, что они не разъединяются при воздействии кипящего ТГФ.

В табл. 2 приведены результаты обработки опытов по определению гель-фракций наполненных композиций ПВХ.

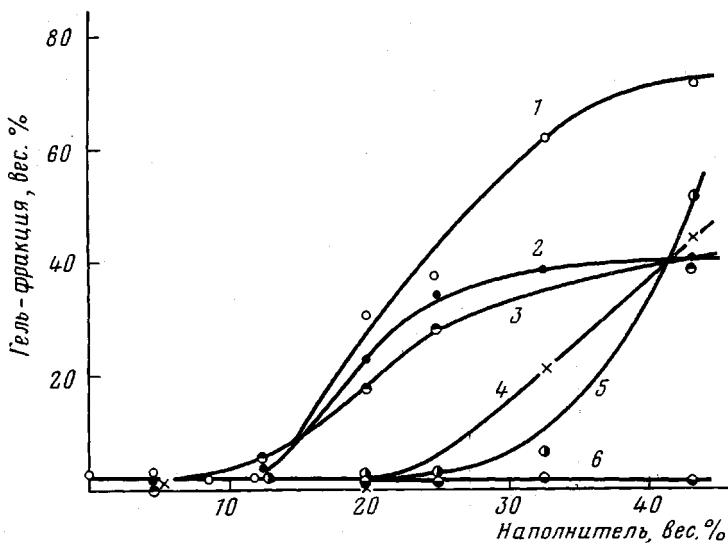


Рис. 1. Зависимость содержания гель-фракции непластифицированных композиций от концентрации наполнителей:

1 — аэросил, 2 — АМ-2, 3 — бутасил, 4 — белая сажа, 5 — каолин, 6 — мел

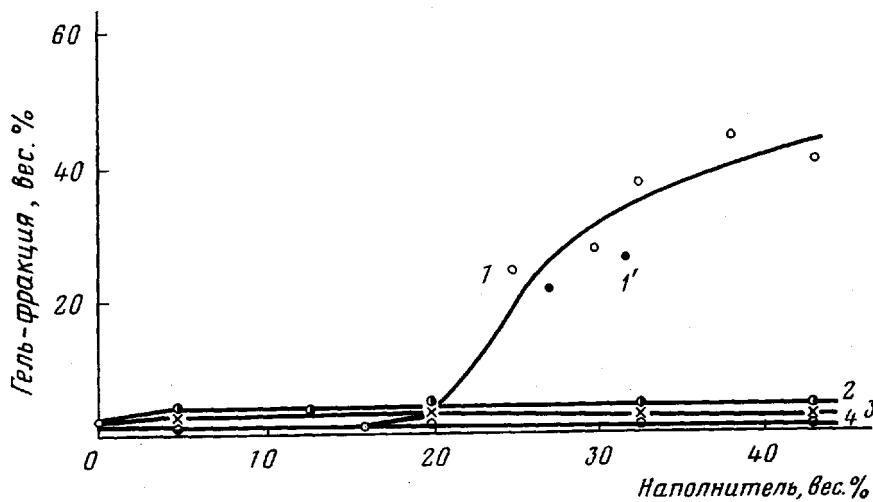


Рис. 2. Зависимость содержания гель-фракции пластифицированных диоктилфталатом (1-4) и диоктилсебацинатом (1') композиций (ПВХ : пластификатор = 2 : 1) от концентрации наполнителей:

1 и 1' — аэросил А-200, 2 — каолин, 3 — белая сажа, 4 — мел. Содержание гель-фракции и наполнителя рассчитывали без учета пластификатора

Данные, представленные в графах 4 и 5, получали следующим образом. Вначале находили содержание ПВХ и наполнителя в гель-фракции. Для этого на дериватографе типа «Паулик — Паулик — Эрдэй» [6] определяли потерю веса за счет дегидрохлорирования гель-фракции $\Delta m_{\text{гф}}$ и контрольного образца — ненаполненного ПВХ Δm_0 . Содержание ПВХ в гель-фракции рассчитывали по формуле $m_{\text{ПВХ}} = \Delta m_{\text{гф}} / \Delta m_0$, а содержание наполнителя в гель-фракции — $m_n = 1 - m_{\text{ПВХ}}$.

Для определения доли ПВХ $w_{\text{ПВХ}}$ и «связанного» наполнителя w_c , содержащихся в гель-фракции, в общей массе композиции проводили следующий расчет:

$$w_{\text{ПВХ}} = P_{\text{гф}} m_{\text{ПВХ}}$$

$$w_c = P_{\text{гф}} (1 - m_{\text{ПВХ}}),$$

Таблица 2

Результаты определения количества и анализа гель-фракции

Образец, №	Наполнитель	w_0 , вес. %	$P_{\text{ГФ}}$, вес. %	$w_{\text{ПВХ}}$, вес. %	w_c , вес. %	w_c/w_0	$\frac{w_c - w_0}{P_0} \cdot \%$	δ_1 , Å	δ_2 , Å	$(\delta_1 + \delta_2)$, Å
Непластифицированный ПВХ										
1	Аэросил A-200	19,1	31,4	13,0	18,4	0,96	0	0	21,3	21,3
2		24,8(29,1)	38,7	10,9	27,8	1,12(0,96)	4,2(0)	4,5(0)	12,4	16,9(12,4)
3		32,1(35,9)	63,1	23,9	39,2	1,22(1,09)	11,0(5,1)	7,9(0,3)	19,3(19,7)	27,2(20,0)
4		43,0(46,2)	72,8	19,6	53,2	1,24(1,15)	19,0(13,0)	8,4(6,0)	12,6(13,2)	21,0(19,2)
5	Каолин	43,0(46,2)	53,1	5,6	47,5	1,10(1,03)	8,2(2,4)	67(20)	74(79,8)	141(100)
6	AM-2	24,8	35,2	11,0	24,2	0,98	0	0	16,3	16,3
7		32,5	40,3	8,3	32,0	0,98	0	0	9,9	9,9
8		43,0	41,2	6,9	34,3	0,80	0	0	7,9	7,9
9	Бутасил	19,8	17,6	0,5	17,1	0,86	0	0	1,1	1,1
10		43,0	41,5	1,3	40,2	0,93	0	0	1,2	1,2
11	BC-30	43,0	45,8	5,3	40,5	0,94	0	0	2,0	2,0
Пластифицированный ПВХ										
12	Аэросил A-200	29,8	27,1	2,4	24,7	0,83	0	0	3,7	3,7
13		32,5(35,9)	37,9	3,7	34,2	1,05(0,95)	2,6(0)	2,0(0)	4,1	6,1(4,1)

Примечание. В скобках приведены значения соответствующих величин при условии, что термостабилизаторы полностью входят в гель-фракцию.

где $P_{\text{гф}}$ — доля гель-фракции, найденная из эксперимента (рис. 1 и 2).

Если весь наполнитель, содержащийся в композиции, связывается полимером и поэтому не может пройти через отверстия капронового мешочка, то $w_c/w_0=1$ (w_0 — концентрация наполнителя). Если $w_c/w_0 < 1$, то часть наполнителя не связана полимером. Из табл. 2 (графа 5) видно, что $w_c/w_0 > 1$ для образцов 2, 3, 4, 5, 13. Даже если считать, что в гель-фракции полностью остаются стабилизаторы (трехосновной сульфат свинца и стеарат кальция) и соответственно увеличить w_0 (в скобках), все равно для образцов 3, 4 и 5 $w_c/w_0 > 1$. Это означает, что часть полимера гель-фракции, содержащей аэросил и каолин, не участвует в процессе дегидрохлорирования при нагревании. Наиболее вероятной причиной этого является дегидрохлорирование некоторого объема ПВХ, непосредственно контактирующего с поверхностью указанных наполнителей уже при вальцевании пленки. Поверхность аэросила с сорбированной влагой и следами хлористого водорода [7] и каолина, содержащего ~0,2% окислов металлов [8], может каталитически ускорять дегидрохлорирование ПВХ [9], и следовательно, контактирующий с частицами этих наполнителей полимер оказывается дегидрохлорированным в большей степени, чем полимер, удаленный от поверхности частиц.

Кислый характер поверхности аэросила и каолина (рН водной вытяжки, согласно работе [10], 4–6 и 4,5 соответственно) отличает их от белой сажи и мела (рН 8–10 и 9,3 соответственно) и может являться причиной активного влияния аэросила и каолина на дегидрохлорирование ПВХ по сравнению с белой сажей и мелом.

Дегидрохлорирование ПВХ может привести к химическому сплавлению макромолекул, что в свою очередь послужит причиной образования гель-фракции. Таким образом, весьма вероятно, что слой полимера, контактирующий с поверхностью некоторых наполнителей, представляет собой сплошную оболочку.

Разделив условно весь полимер, входящий в гель-фракцию, на два слоя — полностью дегидрохлорированный ПВХ, непосредственно контактирующий с поверхностью частиц наполнителя, и недегидрохлорированный ПВХ, связанный с первым слоем, можно оценить массу, объем и толщину обоих слоев, используя данные, приведенные в табл. 2.

В табл. 2 в седьмой графе приведены величины $(w_c - w_0)/P_0$, где P_0 — весовая доля полимера наполненной композиции, которую можно считать полностью дегидрохлорированной. Дегидрохлорированная часть ПВХ в непластифицированных композициях, содержащих 43% аэросила, составляет 13–19% от веса всего полимера композиции, а в композиции, содержащей 43% каолина, 2–8%.

В графах 8 и 9 приведены результаты расчетов толщины условно полностью дегидрохлорированного слоя δ_1 и недегидрохлорированного слоя δ_2 . При расчетах плотность ПВХ (как дегидрохлорированного, так и недегидрохлорированного) принята равной 1,44 г/см³. Для расчетов δ_1 использовали формулу

$$\delta_1 = \frac{d(\sqrt[3]{V/V_2} - 1)}{2},$$

где d — диаметр частицы наполнителя, V — объем наполнителя с дегидрохлорированным слоем ПВХ, V_2 — объем наполнителя.

Величину δ_2 определяли по формуле

$$\delta_2 = \frac{(d+2\delta_1)(\sqrt[3]{V'/V}-1)}{2},$$

где V' — объем частицы наполнителя с обоими слоями ПВХ.

Из табл. 2 видно (графа 10), что эффективная толщина сплошной оболочки ПВХ вокруг частиц каолина составляет ~ 100 Å, аэросила — 20 Å, АМ-2 — ~ 10 Å, причем она резко уменьшается при введении в композицию пластификатора.

Коэффициент вариации среднего значения δ 5–10% при значении ~ 20 Å для различных серий экспериментов.

На примере каолина и БС-30 можно считать, что пластификация может уменьшить до нуля не только δ_1 , но и δ_2 (отсутствие гель-фракции). Допущение о том, что стабилизаторы полностью находятся в гель-фракции, практически отражается лишь на величине δ_1 . Толщина дегидрохлорированного слоя, как и недегидрохлорированного, наибольшая вокруг частиц каолина в отсутствие пластификатора.

Вокруг частиц аэросилов с модифицированной поверхностью (АМ-2 и бутасила) не образуется слой дегидрохлорированного ПВХ, однако имеется слой прочно связанного полимера, как, впрочем, и вокруг частиц аэросила при концентрации его в композиции 19%, когда δ_1 не обнаруживается.

Из представленных результатов следует, что значительные количества гель-фракции могут образовываться как при наличии дегидрохлорированного слоя ПВХ (аэросил, каолин), так и в отсутствие его (АМ-2, бутасил, БС-30). Для связывания наполнителя в виде гель-фракции достаточно незначительного количества полимера (бутасил, БС-30), что требует допущения о мозаичности покрытия поверхности наполнителя прочно связанным слоем полимера.

Величины δ_1 и δ_2 можно рассматривать лишь как некие эквивалентные или эффективные характеристики объема или массы полимера, прочно связанного с поверхностью частиц. Действительно, толщина слоя от 1 до 5 Å может иметь смысл только какой-то условной характеристики, поскольку диаметр поперечника молекулы (допускаем, что макромолекула «лежит» на поверхности) составляет 5,5 Å. Модель обретает физический смысл, если допустить, что частицы наполнителя «склеены» между собой в точках касания. При достаточном объеме связанного полимера равномерное распределение его по поверхности вполне допустимо.

Полимер, локализованный на поверхности наполнителя, имеет большое значение в формировании свойств наполненных композиций не только в случае высоких концентраций наполнителя, но и в случае малых его концентраций, когда гель-фракция не обнаруживается, поскольку отсутствует связанность частиц. Этот полимер играет роль промежуточного покрытия, с которым соединен «обычный» граничный слой значительно больших размеров.

Представляет интерес выяснить природу взаимодействия «оболочки» сплошного ПВХ и поверхности наполнителя. На рис. 3 приведено изменение удельного объема v пластифицированной композиции ПВХ, содержащей 16 вес. % аэросила А-175 и АМ-2 (кривые 1 и 2 соответственно), изученное по методике, описанной в работе [11]. В отличие от описанной методики измерение величины v проводилось на образцах в виде лопаток, выбранных из пластин толщиной $1 \pm 0,1$ мм, изготовленных вальцево-прессовым способом при непрерывном растяжении со скоростью движения захватов 5 мм/мин.

Из рис. 3 видно, что при относительном удлинении $\sim 80\%$ для образцов с аэросилом и $\sim 160\%$ для образцов с АМ-2 значение v резко возрастает, что указывает на отслаивание полимера от поверхности наполнителя. Снятие нагрузки и последующая релаксация образцов при 50° в течение 10–12 час приводит к восстановлению размеров образца. Ход изменения величины v при повторном растяжении совпадает с таковым при первом растяжении.

Эта обратимость изменения объема свидетельствует в пользу физических связей между ПВХ и поверхностью наполнителя.

Предложенная модель граничного слоя, учитывающая наличие и роль «оболочки» сплошного ПВХ, непосредственно контактирующего с поверхностью наполнителей, подтверждается и результатами изучения ИК-спектров гель-фракций композиций, содержащих А-200, АМ-2 и бутасил. ИК-спектры получены на спектрофотометре ИР-20 (образцы в виде таблеток, полученных прессованием смеси 4% гель-фракции с бромистым калием).

Ввиду сильного поглощения наполнителями в ИК-области спектр гель-фракции состоял из полос, характерных для чистых наполнителей. Изменение спектра поглощения наполнителей в гель-фракциях по сравнению

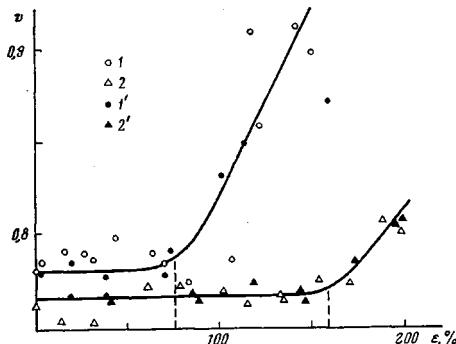


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость величины удельного объема пластифицированных композиций (ПВХ : пластификатор = 2 : 1), содержащих 16 вес.% аэросила А-175 (1, 1') и АМ-2 (2, 2'), от относительного удлинения при первоначальном (1, 2) и повторном растяжениях (1', 2')

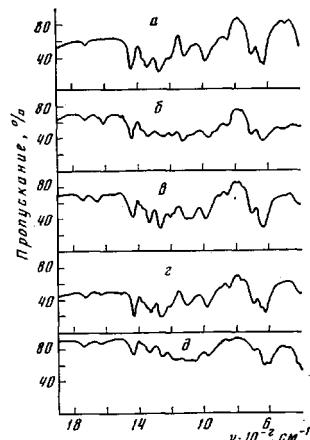


Рис. 4

Рис. 4. ИК-спектры после обработки плавиковой кислотой исходного ПВХ (а) и гель-фракций композиций (б-д):

б — 20 вес.% А-200, без пластификатора; в — 28 вес.% А-200, 50 вес. ч. диоктилсебацината; г — 22 вес.% АМ-2, без пластификатора; д — 28 вес.% бутасила, 50 вес. ч. диоктилсебацината

со спектрами чистых наполнителей не наблюдалось, поэтому можно предположить, что образование сильных комплексов между полимером и изученными наполнителями маловероятно.

Представляло интерес изучить спектр ПВХ в гель-фракциях. Для этого наполнители из гель-фракций были удалены путем травления плавиковой кислотой с последующей щадительной промывкой дистиллированной водой и сушкой. На рис. 4 представлены ИК-спектры гель-фракций после упомянутой обработки плавиковой кислотой, а для сравнения — ИК-спектр исходного аналогично обработанного ПВХ (рис. 4, а).

Видно, что в спектре гель-фракции, содержащей А-200, кроме полос, соответствующих исходному ПВХ, наблюдается слабое поглощение, характерное для одиночных (1640 см^{-1}) и сопряженных (1620 см^{-1}) двойных связей (рис. 4, б). Введение пластификатора в композицию с А-200 приводит к исчезновению полосы 1620 см^{-1} в спектре гель-фракции, что свидетельствует об отсутствии или резком уменьшении количества дегидрохлорированного ПВХ в гель-фракции, а следовательно, и «оболочки» вокруг частицы А-200 (рис. 4, в).

В спектрах гель-фракций, выделенных из композиций с АМ-2 и бутасилом, поглощение двойными связями, едва заметно (рис. 4, г, д), что говорит о практическом отсутствии дегидрохлорированного ПВХ и соответствует данным табл. 2 (графа 8).

Точное соответствие ИК-спектров гель-фракции и исходного ПВХ, обработанных плавиковой кислотой, косвенно свидетельствует об отсутствии или незначительном количестве химических связей между ПВХ и поверхностью изученных наполнителей.

Авторы благодарят М. И. Хому за предоставление образцов модифицированных аэросилов, а также Э. П. Рыбкина и В. Г. Маринина за определение методом БЭТ удельной поверхности наполнителей.

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

Поступила в редакцию
10 VIII 1979

Литература

1. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977, стр. 304.
2. В. В. Гузев, Ю. М. Малинский, М. Н. Рафикова, Г. П. Малышева, В. С. Ковальчук, Пласт. массы, 1969, № 2, 60.
3. В. В. Гузев, М. Н. Рафикова, Ю. М. Малинский, Пласт. массы, 1970, № 3, 25.
4. В. В. Гузев, Ж. И. Шкаленко, Ю. М. Малинский, Сб. Структура и свойства поверхностных слоев полимеров, «Наукова думка», 1972, стр. 250.
5. В. В. Гузев, Д. Н. Борт, С. И. Передерева, Коллоидн. ж., 33, 349, 1971.
6. F. Paylik, J. Paylik, L. Erdey, J. anal. Chem., 160, 241, 1968.
7. М. В. Манченко, Аэросил, его свойства, применение и технические условия, «Каменяр», 1965.
8. Н. А. Амфлехт, Неорганические иониты, «Мир», 1966.
9. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», 1972, стр. 419.
10. П. И. Ермилов, Энциклопедия полимеров, т. 2, «Советская энциклопедия», 1974, стр. 340.
11. В. В. Гузев, А. Г. Булучевский, М. Н. Рафикова, Ю. М. Малинский, Высокомолек. соед., A17, 408, 1975.

ON THE NATURE OF POLYVINYLCHLORIDE BOUNDARY LAYER ON THE SURFACE OF FILLERS

Guzeyev V. V., Kotenkov V. I., Belyakova L. K.,
Pomerantseva E. G., Martynova L. M.

Summary

The gel fractions of PVC compositions filled by airsils, kaolin, chalk, white soot and by modified airsils have been studied. It was shown that the amount of gel fraction starts to increase sharply beginning with a certain fillers concentration, at which the three-dimensional structure of particles is formed. Using the technique of thermogravimetical analysis and IR-spectroscopy of the gel-fraction as well as the study of volume reversibility at elongation, the presence of crosslinked PVC layer is revealed that is situated close to a filler which the «ordinary» boundary layer is connected with.
