

УДК 541.64:536.7

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО СРОДСТВА
ПЛАСТИФИКАТОРОВ К ПОЛИВИНИЛХЛОРИДУ НА ТЕПЛОТУ
ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С НАПОЛНИТЕЛЯМИ**

*Юшкова С. М., Тагер А. А., Бессонов Ю. С.,
Гузев В. В., Ежов В. С.*

С помощью микрокалориметра типа Кальве определены теплоты набухания ПВХ в четырех пластификаторах, теплоты смачивания последними мела, каолина, аэросила и теплоты взаимодействия с этими наполнителями пластифицированного ПВХ. Показано, что энергетическое взаимодействие ПВХ с наполнителем обусловлено конкурирующим влиянием теплот набухания его в пластификаторах и теплот смачивания последними наполнителей. При одинаковом термодинамическом средстве пластификаторов к ПВХ суммарный тепловой эффект взаимодействия пластифицированного ПВХ с наполнителем тем более отрицателен, чем больше теплота смачивания пластификатором наполнителя. При одинаковых теплотах смачивания пластификаторами наполнителя ПВХ тем хуже энергетически взаимодействует с наполнителем, чем больше термодинамическое средство пластификатора и больше теплота набухания в нем ПВХ.

Изменение свойств наполненных пластифицированных полимерных композиций по сравнению с непластифицированными композициями связывается большинством авторов с конкурирующим взаимодействием полимера и пластификатора с поверхностью наполнителя [1-3]. Термодинамика этого взаимодействия впервые была изучена в работах [4, 5]. Было показано, что присутствие пластификатора — диоктилсебацата существенно изменяет величину и знак свободной энергии, теплоты и энтропии взаимодействия ПВХ с поверхностью наполнителя: ПВХ взаимодействует с наполнителем сильнее в присутствии пластификатора, чем в его отсутствие, что вызвано взаимодействием пластификатора с наполнителем.

Возникает вопрос: какую роль в сложных пластифицированных наполненных композициях ПВХ играет энергетическое взаимодействие полимера с пластификатором и их термодинамическая совместимость?

С целью выяснения этого вопроса были взяты четыре пластификатора, имеющие различное термодинамическое средство к ПВХ. Из табл. 1, в ко-

Таблица 1

Характеристика термодинамического средства пластификаторов к ПВХ

Пластификатор	Структурная формула	Параметр взаимодействия χ_1 [6]	T° растворения по Тиниусу, [7]
ДФФ	$C_8H_4(COOC_4H_9)_2$	-0,05	+90
ДОФ	$C_8H_4(COOC_8H_{17})_2$	-0,03	+119
ДДДФ	$C_8H_4(COOC_{12}H_{25})_2$	+0,49	+145
ДОС	$(C_8H_2)_3(COOC_8H_{17})_2$	+0,53	+160

торой приведены параметры взаимодействия χ_1 и температуры растворения по Тиниусу, видно, что дибутилфталат (ДФФ) и диоктилфталат (ДОФ) являются более хорошими растворителями ПВХ, чем дидодецилфталат (ДДДФ) и диоктилсебацат (ДОС).

Задача работы состояла в определении теплот взаимодействия всех пластификаторов с ПВХ и наполнителями и теплот взаимодействия пластифицированного ПВХ с наполнителями.

Объектами исследования были промышленные пластификаторы и ПВХ марки С-70 с $M_w=55\,000$. Наполнителями служили аэросил марки АЭ-200, природный мел и каолин марки Clay M-501 с удельными поверхностями 175, 2 и $10\text{ м}^2/\text{г}$ соответственно.

Исследовали наполненные композиции следующего состава (вес. ч.): ПВХ – 100, пластификатор – 50, трехосновный сульфат свинца – 5, стеарат кальция – 3, наполнители – от 0 до 40. Смешивание компонентов производили в лопастном смесителе при 100° в течение 30 мин, после чего смесь вальцевали при $165\text{--}170^\circ$ в течение 10 мин.

С помощью микрокалориметра типа Кальве по методике работ [4, 5] определяли теплоты смешения пластификаторов с ПВХ, пластифицированных и непластифицированных образцов ПВХ с ТГФ и теплоты смачивания мела, каолина и аэросила ТГФ и пластификаторами.

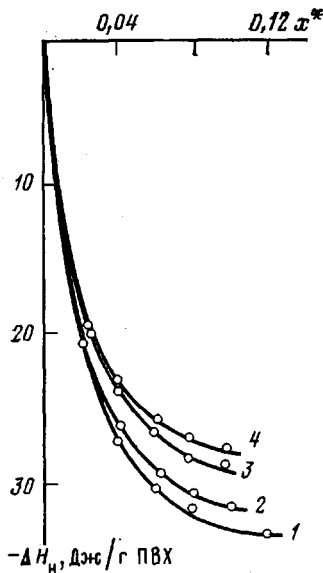


Рис. 1

Рис. 1. Теплоты взаимодействия ПВХ с пластификаторами ДБФ (1), ДОФ (2), ДОС (3), ДДДФ (4)

Рис. 2. Теплоты взаимодействия непластифицированного ПВХ (1) и ПВХ, пластифицированного ДОС (2) и ДОФ (3), с мелом (а) и каолином (б). Здесь и на рис. 3 ω – степень наполнения

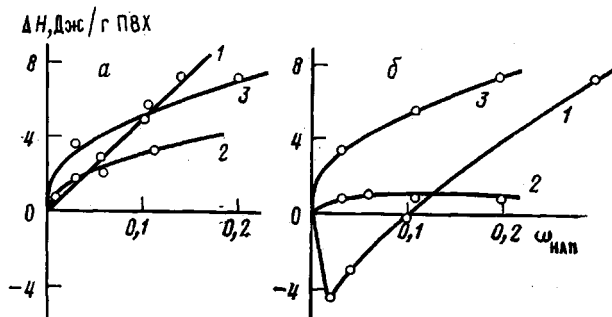


Рис. 2

Энтальпия смешения ПВХ с пластификаторами не может быть измерена непосредственным смешением их в калориметре вследствие очень медленной кинетики процесса набухания, который протекает в течение нескольких суток. Поэтому этот параметр был нами рассчитан по закону Гесса с использованием уравнения

$$\Delta H = \Delta H_I + m\Delta H_{II} - \Delta H_{III}, \quad (1)$$

где ΔH_I , ΔH_{II} и ΔH_{III} – энтальпии или теплоты смешения соответственно 1 г полимера, 1 г пластификатора и $(1+m)$ г их смеси с ТГФ, m – количество пластификатора в г, поглощенного 1 г ПВХ.

На рис. 1 приведена зависимость рассчитанных таким способом энтальпий смешения ПВХ с пластификаторами от кажущейся мольной доли x^* пластификатора в системе ПВХ – пластификатор. Из рисунка видно, что при комнатной температуре взаимодействие ПВХ со всеми пластификаторами сопровождается экзотермическим эффектом, величина которого возрастает по мере увеличения количества пластификатора до некоторого постоянного и достаточно большого значения. Большие отрицательные значения теплот смешения ПВХ и других стеклообразных полимеров с растворителями были обнаружены и ранее [8, 9]. Такие большие отрицательные значения по существу являются теплотами сольватации, которые возрастают по мере поглощения полимером все больших количеств растворителей или пластификаторов. Когда все функциональные группы полимера насыщены молекулами растворителя, теплота сольватации достигает предельного значения: дальнейшее поглощение растворителя не сопровождается тепловым эффектом [10]. При одной и той же мольной доле пластификатора больший тепловой эффект наблюдается для ДБФ и ДОФ, чем для ДДДФ и ДОС. Очевидно, это связано с химическим строе-

нием молекул пластификаторов. Так, при взаимодействии ПВХ с молекулами ДБФ и ДОФ кроме дисперсионного взаимодействия появляется химическое взаимодействие, выражающееся в образовании донорно-акцепторных связей между π -электронами бензольного кольца и свободными $3d$ -орбиталями атома Сl макромолекул ПВХ [11]. Это приводит к дополнительному экзотермическому эффекту, который отсутствует в двух остальных системах: в молекуле ДОС не содержится бензольных колец, а в молекуле ДДДФ они, по-видимому, экранированы длинными углеводородными радикалами.

Сравнение данных рис. 1 и табл. 1 указывает на существующую корреляцию между параметрами термодинамического сродства пластификаторов к ПВХ и теплотами их взаимодействия. Это является свидетельством определяющей роли энергетического вклада в свободную энергию их взаимодействия. Термодинамическое сродство ДБФ и ДОФ по отношению к ПВХ больше, чем ДДДФ и ДОС, именно потому, что больше абсолютное значение теплот сольватации первых, чем вторых.

Теплоты смачивания наполнителей изученными пластификаторами приведены в табл. 2, из которой следует, что теплоты смачивания мела и каолина практически равны нулю, в то время как в случае аэросила они достигают достаточно больших значений.

Таблица 2

Теплоты смачивания наполнителей пластификаторами
(Дж/г наполнителя)

Наполнитель	Пластификатор			
	ДОС	ДБФ	ДОФ	ДДДФ
Мел	-0,4	-0,1	-0,1	-0,3
Каолин	-0,5	-0,3	-0,1	-0,5
Аэросил	-10,0	-8,4	-9,6	-8,2

Взаимодействие пластифицированного ПВХ с наполнителями рассчитывали по закону Гесса, используя уравнение

$$\Delta H_n = \Delta H_1 + n\Delta H_2 - \Delta H_3, \quad (2)$$

где ΔH_1 — теплота смешения 1 г ненаполненного пластифицированного ПВХ с ТГФ; ΔH_2 — теплота смачивания наполнителя ТГФ и ΔH_3 — теплота смешения с ТГФ наполненного пластифицированного ПВХ; n — количество г наполнителя, приходящегося на 1 г полимера. Рассчитанная по уравнению (2) величина ΔH_n по существу является теплотой перехода ненаполненного полимера в наполненный, значения которой рассчитаны так же, как в работе [12].

На рис. 2 приведены теплоты взаимодействия пластифицированного ДОФ и ДОС ПВХ с мелом и каолином, теплоты смачивания которых этими пластификаторами практически равны нулю. Для сравнения на этом же рисунке приведены аналогичные зависимости, полученные ранее для непластифицированного ПВХ [4]. Из рис. 2 следует, что оба пластификатора оказывают влияние на энергетическое взаимодействие пластифицированного ПВХ с наполнителями. Однако это влияние проявляется по-разному при разных степенях наполнения и для разных наполнителей. Так, при небольших степенях наполнения для обоих пластификаторов и обоих наполнителей теплота взаимодействия пластифицированного полимера с наполнителем более положительна, чем для непластифицированного. При этом в композициях с мелом наблюдается разница лишь в величинах этого параметра, а для систем с каолином меняется даже знак. По мере возрастания количества наполнителя в системе закономерность изменяется: энтальпии взаимодействия пластифицированного ПВХ с наполнителями становятся менее положительными величинами, чем для непластифицированного.

Поскольку теплоты смачивания пластификаторами мела и каолина очень малы, в этих системах в чистом виде проявляется роль взаимодействия ПВХ с пластификаторами. Оба пластификатора энергетически сильно взаимодействуют с ПВХ, который поэтому начинает хуже взаимодействовать с наполнителем, что проявляется в более положительном значении теплового эффекта. Из расположения кривых 2 и 3 на рис. 2 следует, что разница теплот взаимодействия пластифицированного ПВХ с наполнителями в точности равна разнице теплот набухания ПВХ в изученных пластификаторах (рис. 1).

При больших степенях наполнения начинают играть роль процессы разрушения структуры ПВХ при внедрении в него частиц порошкообразных наполнителей [13]. При этом происходит интенсивное разрушение глобул ПВХ, высвобождение новых функциональных групп, способных взаимодействовать с пластификатором.

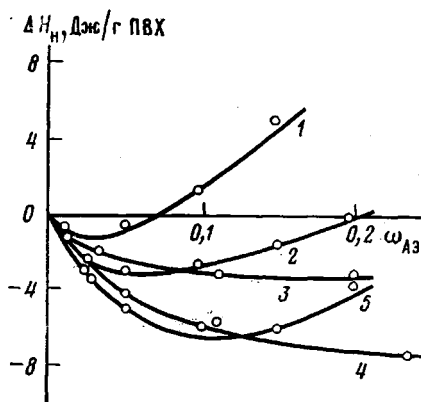


Рис. 3. Теплоты взаимодействия непластифицированного ПВХ (1) и ПВХ, пластифицированного ДБФ (2), ДОФ (3), ДОС (4) и ДДДФ (5), с аэросилом

По-видимому, с этим связан факт наличия менее положительных энтальпий взаимодействия пластифицированного полимера по сравнению с непластифицированным при большом содержании наполнителя.

На рис. 3 представлена зависимость теплот взаимодействия пластифицированного ПВХ с аэросилом, теплоты смачивания которого изученными пластификаторами достаточно велики. Для сравнения здесь же приведены данные для непластифицированного ПВХ. Из рисунка видно, что непластифицированный ПВХ экзотермически взаимодействует с аэросилом только в области

небольших степеней наполнения. Введение большого количества наполнителя приводит к положительным значениям энтальпий взаимодействия, что было объяснено преимущественным разрушением исходной матрицы полимера при введении в нее частиц наполнителя [4].

Присутствие всех пластификаторов существенно изменяет картину: пластифицированный ПВХ взаимодействует с аэросилом с экзотермическим тепловым эффектом при всех изученных степенях наполнения, что прежде всего связано с большими отрицательными значениями теплот смачивания наполнителя самими пластификаторами. Однако играет роль и взаимодействие пластификаторов с полимером, что сказывается на положении кривых на рис. 3. Так, более отрицательные значения ΔH_n наблюдаются для образцов, пластифицированных ДОС и ДДДФ, т. е. пластификаторами, энергетически слабее взаимодействующими с ПВХ; ДБФ и ДОФ, теплота смещения которых с ПВХ более отрицательна, слабее влияют на теплоту взаимодействия ПВХ с наполнителем. В области больших степеней наполнения кривые расходятся: кривая для системы с ДБФ проходит выше, чем с ДОФ, и кривая для ДДДФ проходит выше, чем системы с ДОС. По-видимому, это связано с разницей в теплотах смачивания пластификаторами аэросила, которая у ДОФ > ДБФ и у ДОС > ДДДФ.

Полученные данные позволяют сформулировать два положения.

1. При одинаковом термодинамическом средстве пластификаторов к ПВХ суммарный тепловой эффект взаимодействия полимера с наполнителем тем более отрицателен, чем более отрицательно значение теплоты смачивания пластификатором наполнителя.

2. При одинаковой теплоте смачивания пластификаторами наполнителя полимер тем хуже энергетически взаимодействует с наполнителем, чем больше термодинамическое средство пластификатора к полимеру и больше теплота набухания.

Из приведенных данных следует, что наиболее сильное энергетическое взаимодействие между пластифицированным ПВХ и наполнителем наблюдается при хорошем смачивании пластификатором наполнителя и при малом термодинамическом сродстве пластификатора к ПВХ.

Таким образом, варьируя термодинамическое сродство пластификатора к полимеру и теплоту смачивания им наполнителя, можно в нужных направлениях регулировать энергетические взаимодействия полимеров с наполнителями, а следовательно, и свойства наполненных пластифицированных полимерных композиций.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Липатов Ю. С.* Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
2. *Соломко В. П.* Механика полимеров, 1974, № 2, с. 197.
3. *Sabia R., Eirich F. R. J.* Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 4, p. 1909.
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. *Darby J. R., Touchette N. W., Sears K.* Polymer Engng Sci., 1967, v. 7, № 1, p. 295.
7. *Штаркман Б. П.* Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975. 248 с.
8. *Азмедов К. С., Липатов Ю. С.* Коллоидн. ж., 1957, т. 19, № 3, с. 257.
9. *Вольнская А. В., Годовский Ю. К., Папков В. С.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, с. 1059.
10. *Тагер А. А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
11. *Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П.* Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 400 с.
12. *Kwei T. K. J.* Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 9, p. 3229.
13. *Гузеев В. В., Рафиков М. Н., Булучевский А. Г.* Пласт. массы, 1976, № 1, с. 39.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Научно-исследовательский
институт химии и технологии
полимеров им. В. А. Каргина

Поступила в редакцию
1.XII.1980

INFLUENCE OF THERMODYNAMIC AFFINITY OF PLASTICIZERS IN POLYVINYL CHLORIDE ON THE HEAT OF ITS INTERACTION WITH FILLERS

*Yushkova S. M., Tager A. A., Bessonov Yu. S.,
Guzeev V. V., Yezhov V. S.*

Summary

The heats of swelling of PVC in four plasticizers, the heats of wetting of chalk, kaolin and aerosil by these plasticizers and the heats of interaction of plasticized PVC with these fillers have been determined with the aid of Calvé microcalorimeter. The energetic interaction of PVC with a filler was shown to be a result of competing influence of heats of its swelling in plasticizers and heats of wetting of fillers by them. At the equal thermodynamic affinity of plasticizers to PVC the total heat effect of the interaction of plasticized PVC with a filler is more negative for higher value of the heat of wetting of a filler by a plasticizer. At the equal heats of wetting the more is the thermodynamic affinity of plasticizer and more is the heat of PVC swelling the worse is the energetic interaction of PVC with a filler.