

УДК 541.64:542.952

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ В ПРОЦЕССЕ ЖЕЛАТИНИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИЗОЛЕЙ

*Мозжухин В. Б., Гузеев В. В., Садова С. П.,
Котенков В. И., Юшкова С. М., Тагер А. А.*

Методом ДТА изучено влияние наполнителей на полимеризацию триэтилентикольдиметилакрилата и α , ω -бис-(trimетакрилпентаэритрит)-адипината в процессе желатинизации ПВХ-пластизолей. Независимо от совместимости ПВХ и олигоэфирокрилата при наполнении пластизоля происходит селективная адсорбция части олигомера поверхностью наполнителя. В результате этого увеличивается локальная концентрация метакриловых групп вблизи частиц наполнителя и, как следствие, полимеризация адсорбированных молекул олигоэфирокрилата происходит при более низких температурах, чем в ненаполненном пластизоле.

Один из способов увеличения адгезионной прочности покрытий из ПВХ-пластизолей — введение в их состав олигоэфирокрилатов (ОЭА) [1]. Полимеризуясь в процессе желатинизации пластизоля, ОЭА образуют в матрице ПВХ трехмерную пространственную сетку, в результате чего увеличивается жесткость покрытия [2]. Это наряду с образованием адгезионной связи между карбонильной группой олигомера и поверхностью субстрата приводит к росту суммарной адгезионной прочности покрытия [2, 3]. При совместном использовании в пластизолях олигомеров и наполнителей наблюдается синергический эффект увеличения адгезионной прочности покрытия в результате роста деформационной составляющей [2]. При этом, как было показано в работе [2], полимеризация олигомера и образование пространственной сетки, ответственной в значительной мере за деформационные процессы при отслаивании покрытия, происходит главным образом на поверхности наполнителя.

В связи со сказанным представляло интерес изучить влияние различных типов наполнителей на полимеризацию ОЭА в процессе желатинизации пластизолей и оценить роль этого влияния в формировании физико-механических и адгезионных свойств пластизольного покрытия.

С этой целью методом ДТА было исследовано влияние наполнителей на температуру начала полимеризации и температуру максимальной скорости полимеризации ОЭА различного строения.

Композиции содержали на 100 вес. ч. ПВХ «Сикрон 708» 100 вес. ч. 2-этап-тексилфталата, 20 вес. ч. олигомера, 2 вес. ч. гидроперекись кумола и наполнители. В качестве наполнителей использовали: мел, природный обогащенный марки ММС-1 по ГОСТу 12085-73; каолин марки П-3 по ГОСТу 21285-75 и аэросил А-175 по ГОСТу 14922-77. В качестве ОЭА применяли α , ω -бис-(trimетакрилпентаэритрит)-адипинат (ОЭА 7-1) и триэтилентикольдиметилакрилат (ТГМ-3). Все компоненты пластизоля представляли собой промышленные образцы и дополнительной очистке не подвергались. Изучение процесса полимеризации олигоэфирокрилатов в пластизоле проводили методом ДТА на дериватографе МОМ (Венгрия) [4] с автоматической регистрацией кривой ДТА на воздухе и интервале температур от комнатной до 170° при скорости нагревания 1±0,2 град/мин. В качестве эталонного вещества использовали прокаленную окись алюминия. Температуру растворения ПВХ в диоктилфталате и олигомере оценивали с помощью прибора, оборудованного фотоэлектрическим устройством, позволяющим регистрировать прозрачности на ленте электронного потенциометра [5]. Сuspензию ПВХ в диоктилфталате или олигомере (концентрация 8 вес.%) помещали в стеклянную кювету и нагревали со скоростью 2 град/мин с одновременной регистрацией прозрачности и температуры. За температуру раствора-

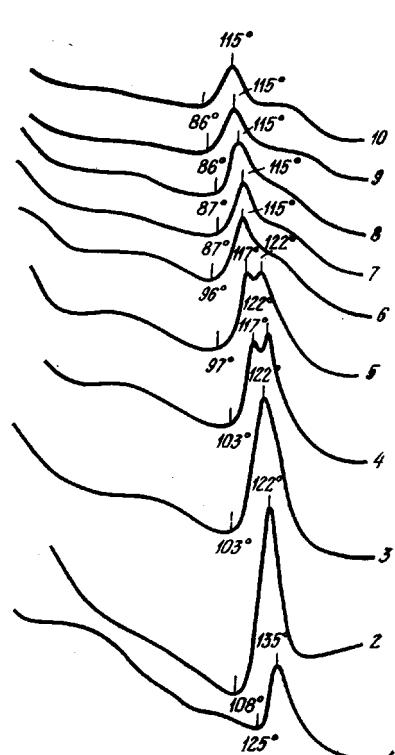


Рис. 1

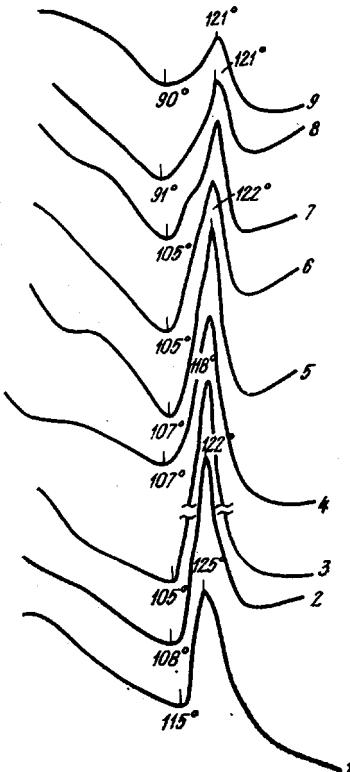


Рис. 2

Рис. 1. Кривые ДТА пластизолов, содержащих 0 (1), 20 (2–10) вес. ч. ОЭА 7-1 и 0 (1, 2), 5 (3), 10 (4), 20 (5), 40 (6), 70 (7, 8) и 100 (9, 10) вес. ч. мела. Композиции 7 и 9 не содержат ПВХ

Рис. 2. Кривые ДТА пластизолов, содержащих 5 (1), 20 (2, 4–9) и 30 (3) вес. ч. ОЭА 7-1 и 0 (1–3), 5 (4), 10 (5), 20 (6), 40 (7), 60 (8) и 100 (9) вес. ч. каолина

рения брали температуру точки перегиба кривой прозрачности. Методики определения адгезионной прочности покрытий (толщиной 300 мкм) и физико-механических показателей пленок описаны в работах [2, 3]. Теплоты смачивания наполнителей диоктилфталатом и ОЭА 7-1 определяли в калориметре ДАК-1-1 и рассчитывали как средние величины из 3–4 опытов.

На рис. 1–3 показаны кривые ДТА пластизолов, содержащих ОЭА 7-1, при наполнении мелом (рис. 1), каолином (рис. 2) и аэросилом (рис. 3).

Видно (рис. 1), что введение в пластизол мела первоначально приводит к раздвоению пика на кривой ДТА, а при большем наполнении — к полному сдвигу пика полимеризации в сторону более низких температур.

Полученный эффект, по нашему мнению, можно объяснить избирательной адсорбцией молекул олигомера поверхностью минеральных наполнителей. Возможность такой адсорбции ОЭА 7-1 частицами наполнителя с образованием Н-комплекса была показана ранее с помощью ИК-спектроскопии [2]. В дополнение к этому в настоящей работе были определены теплоты смачивания мела, каолина и аэросила диоктилфталатом и ОЭА. Как оказалось, теплоты смачивания исследованных наполнителей ОЭА 7-1 (соответственно -2,4, -3,2 и -20,3 Дж/г) значительно превосходят теплоты смачивания их пластификатором (соответственно -0,6, -1,2 и -12,1 Дж/г). Это еще раз свидетельствует о том, что именно ОЭА будет адсорбироваться поверхностью наполнителей в первую очередь. Таким образом, селективная адсорбция ОЭА 7-1 частицами мела, аэросила и каолина доказана и с термодинамической точки зрения. При этом можно ожидать как упорядочения олигомерных молекул в адсорбционном слое [6], так и увеличения локальной концентрации реакционноспособных ме-

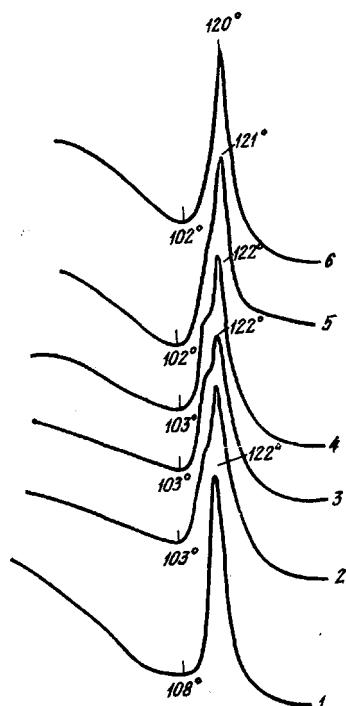


Рис. 3

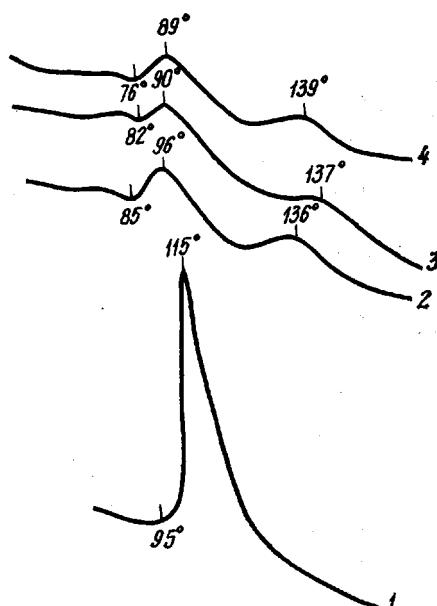


Рис. 4

Рис. 3. Кривые ДТА пластизолей, содержащих 20 вес. ч. ОЭА 7-1 и 0 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 10 (5) и 15 (6) вес. ч. аэросила

Рис. 4. Кривые ДТА пластизолей, содержащих 20 вес. ч. ТГМ-3 и 0 (1), 20 (2), 60 (3) и 100 (4) вес. ч. мела

такриловых групп на поверхности наполнителя. В результате этого происходит как бы активация молекул олигомера, обусловленная снижением стерического фактора, и полимеризация адсорбированных молекул ОЭА 7-1 наступает раньше полимеризации молекул, не связанных с наполнителем.

Поскольку в пластизоле присутствуют молекулы олигомера как бы двух различных активностей, при определенной степени наполнения наблюдаются два пика полимеризации олигомера. Очевидно, что при увеличении в пластизоле содержания наполнителя, доля связанных в Н-комплексе молекул ОЭА растет, а следовательно, растет и величина пика их полимеризации. При достаточно высоком наполнении мелом (100 вес. ч. на 100 вес. ч. ПВХ) наблюдается почти полный сдвиг пика полимеризации ОЭА 7-1 в сторону низких температур (рис. 1). Но даже при высокой степени наполнения мелом в пластизоле, вероятно, присутствует определенное количество неадсорбированных молекул ОЭА 7-1, полимеризация которых происходит при более высоких температурах, что обусловливает наличие высокотемпературного плеча на кривых ДТА при больших концентрациях наполнителя. При этом чем выше содержание мела, тем меньше свободных молекул олигомера находится в пластизоле. Концентрация этих молекул снижается, а следовательно, увеличивается температура их полимеризации. Возможность снижения температуры полимеризации олигомера при уменьшении его концентрации в пластизоле доказана экспериментально (рис. 2, кривые 1–3). Наличие высокотемпературного плеча на кривых ДТА при больших концентрациях наполнителя можно было бы объяснить также протеканием процесса сплавления дегидрохлорированных молекул ПВХ, который наблюдается в пластизоле без ОЭА (рис. 1, кривая 1). Однако кривые высоконаполненных дисперсий, не содержащих ПВХ (рис. 1, кривые 7 и 9), аналогичны кривым ДТА пластизолей с полимером (рис. 1, кривые 8 и 10). Это еще раз подтверждает, что наличие

высокотемпературного плеча обусловлено именно полимеризацией олигомера.

Предложенный механизм влияния мела на полимеризацию ОЭА 7-1 справедлив, вероятно, и для пар ОЭА – каолин (рис. 2) и ОЭА – аэросил (рис. 3), для которых наблюдаются те же закономерности, как и в случае наполнения пластизола мелом. Однако оказалось, что чем сильнее прочность комплекса ОЭА – наполнитель, тем слабее действие наполнителя на снижение температуры начала полимеризации ОЭА. Так, если прочность комплекса ОЭА 7-1 – наполнитель, оцениваемая по интенсивности полосы валентных колебаний карбонильной группы ОЭА в ИК-спектрах, увеличивается в ряду мел < каолин < аэросил [2], то эффективность влияния наполнителя на полимеризацию ОЭА 7-1 усиливается в обратном порядке. Каждущееся несоответствие можно объяснить следующим образом. При образовании Н-комплекса наряду с повышением реакционной способности молекул олигомера наполнитель снижает их гибкость и диффузионную подвижность, которые также ответственны за температуру полимеризации олигомера [7]. При этом, очевидно, что чем прочнее связь олигомер – наполнитель, тем меньшую гибкость и подвижность будет иметь молекула олигомера. Таким образом, соотношение двух процессов, протекающих при наполнении пластизола (увеличение активности олигомера и снижение его подвижности и гибкости), определяет суммарный эффект влияния наполнителя на температуру полимеризации ОЭА. В случае наполнения мелом наблюдается постоянное снижение температуры полимеризации ОЭА 7-1, что свидетельствует о превалировании процесса активации молекул олигомера.

При введении в пластизол каолина и аэросила наблюдается более сложная картина. Небольшие концентрации (в данном случае до 4 вес. ч. аэросила и до 60 вес. ч. каолина на 100 вес. ч. ПВХ) приводят к некоторому снижению температуры полимеризации части олигомера в результате образования Н-комплекса. Однако при дальнейшем наполнении эффект увеличения активности олигомера подавляется уменьшением гибкости и диффузионной подвижности его молекул, что сопровождается повышением температуры полимеризации ОЭА (рис. 2 и 3).

В работе [2] был показан синергический эффект увеличения адгезионной прочности пластизольных покрытий при совместном использовании наполнителей и ОЭА 7-1. Поэтому представляло интерес изучить влияние олигоэфиракрилатов других марок на свойства наполненных пластизолов.

Для этой цели был выбран триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3), часто используемый для модификации свойств ПВХ-материалов. Исследования показали, что в отличие от ОЭА 7-1 для этого олигомера наблюдаются несколько иные закономерности изменения полимеризации при введении в пластизол наполнителя (рис. 4–6). Так, если кривая ДТА ненаполненного пластизола, содержащего ТГМ-3, имеет лишь один пик полимеризации, то в наполненном пластизоле наблюдаются два пика, лежащие по обе стороны от пика полимеризации ненаполненного пластизола. Полученные данные можно объяснить следующим образом. Изучение сродства олигомеров и ПВХ «Сикрон-708» [5] показало, что температура растворения ПВХ в ТГМ-3 составляет 119°. Растворения полимера в ОЭА 7-1 достигнуть не удалось. Таким образом, в отличие от ОЭА 7-1 при желатинизации пластизола ТГМ-3, как и диоктилфталат (температура растворения в нем ПВХ составляет 110°), относительно равномерно распределяется по всему объему. Поэтому на кривой ДТА наблюдается один пик полимеризации ТГМ-3. Введение в систему наполнителя приводит к тому, что часть олигомера адсорбируется на его поверхности, тогда как концентрация олигомера, идущего на растворение ПВХ, падает. Рассуждая так же, как в случае ОЭА 7-1, можно объяснить наблюдаемое снижение температур начала и максимальной скорости полимеризации ТГМ-3, адсорбированного на наполнителе, активацией молекул олигомера. Доля адсорбированного олигомера возрастает при увеличении содержания наполнителя. Одновременно происходит снижение концентрации

свободных молекул ТГМ-3, идущих на растворение ПВХ, в результате чего наблюдается смещение пика полимеризации свободного олигомера в сторону высоких температур.

Таким образом, введение наполнителя в пластизоль, содержащий ТГМ-3, приводит к разделению молекул ТГМ-3 на две фракции с различной активностью, занимающих определенные места в пластизоле. Поэтому на кривых ДТА наполненных пластизолов наблюдаются два пика полимеризации ТГМ-3.

В отличие от ОЭА 7-1 в пластизолях, содержащих ТГМ-3, идет постоянное снижение температуры полимеризации адсорбированного при наполнении олигомера даже при высоких концентрациях наполнителя. Это,

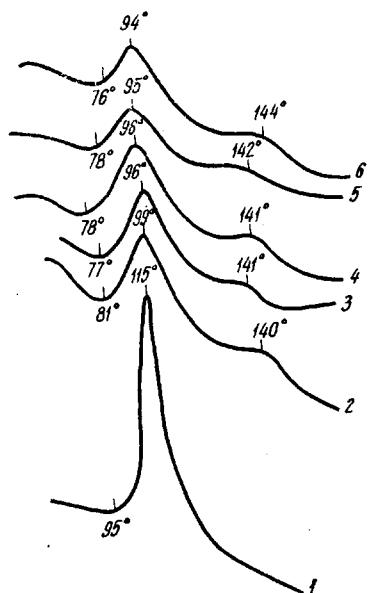


Рис. 5

Рис. 5. Кривые ДТА пластизолов, содержащих 20 вес. ч. ТГМ-3 и 0 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 80 (5) и 100 (6) вес. ч. каолина

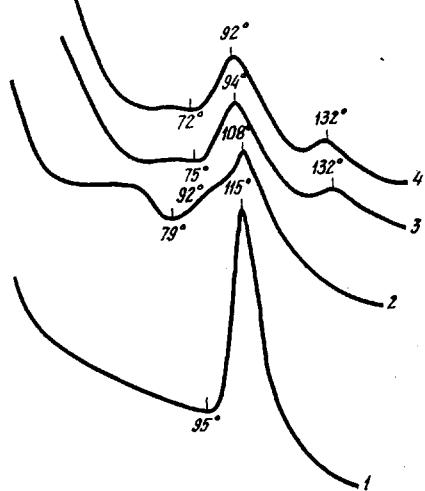


Рис. 6

Рис. 6. Кривые ДТА пластизолов, содержащих 20 вес. ч. ТГМ-3 и 0 (1), 2 (2), 4 (3) и 10 (4) вес. ч. аэросила

вероятно, объясняется тем, что молекула ТГМ-3, как следует из ее строения, является более гибкой по сравнению с молекулой ОЭА 7-1, и поэтому снижение гибкости молекул ТГМ-3 при наполнении пластизоля не оказывает существенного влияния на изменение температуры полимеризации олигомера, как в случае с ОЭА 7-1.

Исходя из полученных результатов и учитывая, что молекулы ТГМ-3 адсорбируются на частицах наполнителя, следовало ожидать синергического увеличения адгезионной прочности пластизольного покрытия при совместном применении наполнителей и олигомера. Полученные данные подтверждают эти предположения (рис. 7). Благодаря адсорбции молекул ТГМ-3 и гидроперекиси кумола на поверхности частицы наполнителя происходит обогащение граничного слоя вокруг частицы наполнителя молекулами олигомера и гидроперекиси кумола, в результате чего поверхность наполнителя становится как бы центром химической сшивки олигомера. По мере наполнения системы происходит постепенный переход основного объема полимера в состояние граничного слоя и смыкание полимерных оболочек, что приводит к созданию в процессе термообработки

сплошной сетки химически спитого олигомера. Образовавшаяся пространственная сетка резко снижает скорость релаксационных процессов, происходящих при отслаивании покрытия, в результате чего возрастает жесткость покрытия, характеризуемая работой растяжения образца до удлинения 5% (рис. 8). Это, в свою очередь, приводит к росту деформационной составляющей работы отслаивания, а следовательно, и к увеличению всей работы отслаивания пластизольного покрытия [2].

Полученные данные о формировании граничного слоя из молекул олигомера на поверхности наполнителя применимы, вероятно, и для адгезионных покрытий из ненаполненных пластизолов. Если на поверхности субстрата имеются OH-группы, способные образовать H-комплекс с молекулой олигомера, то поверхность пластизоля, прилегающая к субстрату, будет обогащена ОЭА. Произойдет образование модифицированного слоя,

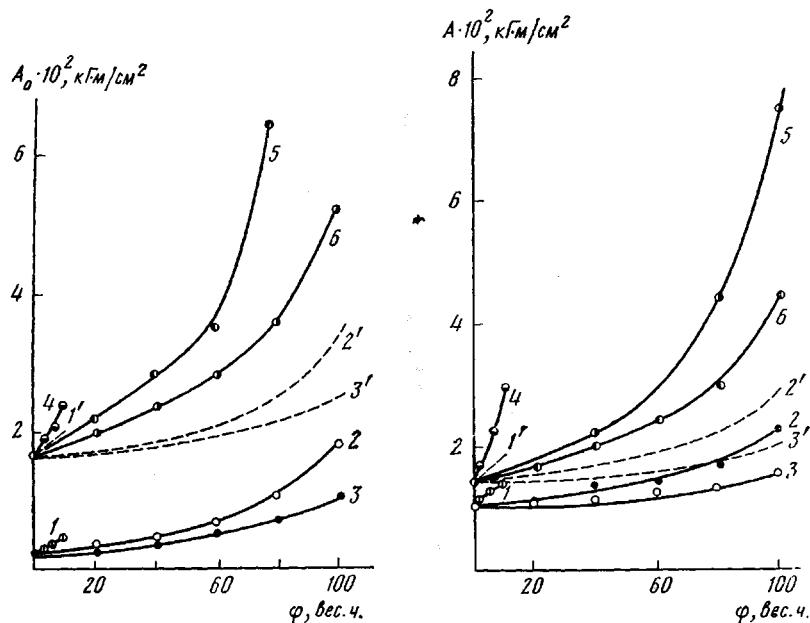


Рис. 7

Рис. 8

Рис. 7. Влияние содержания наполнителя φ на работу отслаивания A_0 для аэросила (1, 4), каолина (2, 5), мела (3, 6). Содержание ТГМ-3: 0 (1–3) и 20 (4–6) вес. ч. Кривые 1'–3' – расчетные и отвечают условию аддитивного влияния наполнителей на величину A_0 .

Рис. 8. Влияние содержания наполнителя φ на работу A ,ирующую 5%-ному удлинению пленок, для аэросила (1, 4), каолина (2, 5), мела (3, 6). Содержание ТГМ-3: 0 (1–3) и 20 (4–6) вес. ч. Кривые 1'–3' – расчетные и отвечают условию аддитивного влияния наполнителей на величину A .

отличающегося по структуре и свойствам от основной массы, который будет оказывать существенное влияние на деформацию покрытия при отслаивании и тем самым на величину адгезионной прочности.

Таким образом, независимо от совместимости ПВХ и олигоэфиракрилата при наполнении пластизоля происходит адсорбция части олигомера на поверхности наполнителя. Именно это обуславливает синергизм действия наполнителей и полимеризующихся олигомеров на адгезионную прочность пластизольного покрытия. В свою очередь, наполнитель, снижая температуру полимеризации олигомера, способствует образованию его пространственной сетки при более низких температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штаркман Б. П., Балакирская В. Л., Никитин Л. В., Шевчук К. П. А. с. 298628 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1972, № 35, с. 176.
2. Гузеев В. В., Можухин В. Е., Нозрина Ф. Д., Малинский Ю. М. Высокомолек. соед. Б., 1978, т. 20, № 8, с. 612.
3. Можухин В. Е., Гузеев В. В. Пласт. массы, 1977, № 8, с. 28.
4. Paulik F., Paulik I., Erdey L. Z. analyt. Chem., 1958, v. 160, № 4, p. 241.
5. Теплов Б. Ф. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Уфа: Башкирск. ун-т, 1975. 160 с.
6. Дипатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 53.
7. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967. 372 с.

Поступила в редакцию
19.VII.1982

INFLUENCE OF FILLERS ON POLYMERIZATION OF OLIGOESTERACRYLATES IN THE PROCESS OF GELATION OF POLYVINYL CHLORIDE PLASTISOLS

*Mozzhukhin V. B., Guzeev V. V., Sadova S. P.,
Kotenkov V. I., Yushkova S. M., Tager A. A.*

Summary

The influence of fillers on polymerization of triethylene glycol dimethyl acrylate and α,ω -bis-(trimethacryl pentaeritrite) adipate during gelation of PVC plastisols has been studied by DTA method. The selective adsorption of some part of oligomer by the surface of the filler takes place independently on the compatibility of PVC and oligoesteracrylate. As a result the local concentration of methacrylic groups around the filler particles is increased and the polymerization of adsorbed oligoesteracrylate molecules proceeds at lower temperatures, than in unfilled plastisol.