

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К РАЗРАБОТКЕ ПРИНЦИПОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИЗОЛЕЙ

Гузеев В. В., Юшкова С. М., Березов Л. В., Можжухин В. Б.,
Ванина Г. В., Тагер А. А.

Предложен термодинамический подход к выбору способа введения жидких и твердых ингредиентов многокомпонентного пластизоля. Показано, что если при его изготовлении распределить жидкие компоненты между твердыми с таким расчетом, чтобы максимально приблизить систему к состоянию термодинамического равновесия, то это приводит к существенному повышению стабильности вязкости пластизоля.

Поливинилхлоридные пластизоли, как известно [1], представляют собой многокомпонентные гетерофазные суспензии твердых ингредиентов (ПВХ, наполнителей, термостабилизаторов и т. д.) в смеси жидких функциональных добавок (пластификаторов, разбавителей, ПАВ и др.). Получают пластизоли путем смешения последовательно вводимых в смеситель вышеуказанных компонентов. Естествен вопрос, имеет ли значение порядок введения компонентов, и если имеет, то в какой последовательности осуществлять процесс смешения, чтобы добиться наилучших свойств пластизоля, возможных при данном составе. До настоящего времени подобные проблемы решались чисто эмпирическим путем, часто исходя из технологических возможностей существующего оборудования. Высказывалось даже мнение, что получение пластизолей в большей степени искусство, чем наука [1].

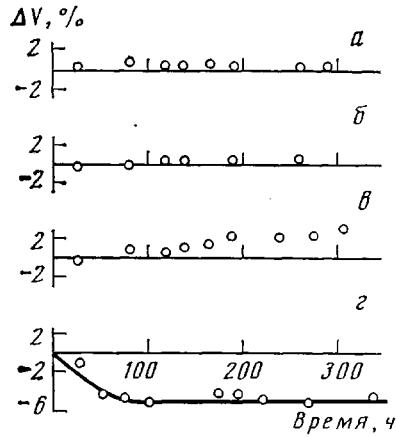
Предлагаемая работа содержит, по-видимому, первую попытку создания научного подхода к оптимизации технологии получения пластизолов — к выбору последовательности введения компонентов при смешении.

Исследовали восьмикомпонентный пластизоль следующего состава (вес. ч): ПВХ ЕП6602С — 10; ди-2-этилгексилфталат (ДОФ) — 89; хлорпарафин марки ХП-470 (ХП) — 14,3; α , ω -тритметакрил-бис-пентаэритритадипинат (ОЭА) — 18; гидроперекись изопропилбензола (ГПК) — 1,8; аэросил марки А-175 — 7,3; каолин марки П-3 — 41; мел природный обогащенный марки ММС-2 — 13,6.

Естественно, что рассмотреть сколько-нибудь достоверно механизмы явлений, происходящих при смешении и хранении столь сложной коллоидной системы, не представляется возможным. Поэтому за основу был взят термодинамический подход, который даст, как мы полагали, возможность оптимизировать технологию смешения, не проводя трудоемких (да и не всегда экспериментально осуществимых) исследований механизмов происходящих процессов. Этот подход вытекает из следующих соображений.

При смешении пластизолов и далее при их хранении в числе прочих явлений происходит упрочнение коагуляционной структуры данных систем или, наоборот, ее пептизация, что вызывает соответствующее изменение вязкости. Можно предположить, что существенной частью процессов, определяющих упомянутые структурные превращения, является перераспределение жидких компонентов на поверхностях твердых (по сравнению с их распределением в свежеприготовленном пластизоле), протекающее в направлении установления термодинамического равновесия. Следовательно, можно провести смешение компонентов таким

образом, чтобы приблизить систему к состоянию равновесия сразу же после ее изготовления. Это исключит процессы перераспределения жидких ингредиентов, сведет к минимуму структурные превращения при хранении и позволит добиться максимально возможной стабильности вязкости пластизола при хранении.



Изменение объема центрифугата дисперсий ПВХ в ОЭА (а), ХП (б), ГПК (в) и ДОФ (г)

фильности, характеризуемой [2] теплотами смачивания каждым жидким компонентом каждого твердого.

Интегральные теплоты смешения Q_m ($\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$) определяли по методике [3]. Дифференциальные теплоты q_m ($\text{Дж}\cdot\text{м}^{-2}$) рассчитывали делением Q_m на величину удельной поверхности порошков, определенную из данных по тепловой десорбции аргона методом БЭТ.

В табл. 1 приведены теплоты смешения наиболее часто применяемых в практике компонентов. Видно, что все теплоты смешения отрицательны, а их удельные значения существенным образом зависят от химической природы компонентов.

Таблица 1

Интегральные Q_m ($\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$) и дифференциальные q_m ($\text{Дж}\cdot\text{м}^{-2}$) теплоты смешения жидких и твердых компонентов пластизолов

Жидкие компоненты	Теплоты смешения с твердыми компонентами							
	ПВХ		аэросил		каолин		мел	
	Q_m	q_m	Q_m	q_m	Q_m	q_m	Q_m	q_m
Ди-2-этилгексилфталат	-1,2	-0,45	-12,1	-0,069	-1,2	-0,098	-0,6	-0,32
Хлорпарафин-470	-4,5	-1,7	-16,1	-0,092	-2,1	-0,17	-0,7	-0,37
α , ω -триметакрил-бис-пента-эрритритадипинат (концентрированный раствор в толуоле)	-8,0	-3,0	-20,3	-0,116	-3,2	-0,26	-2,4	-1,3
Гидроперекись изопропил-бензола	-2,5	-0,93	-23,4	-0,134	-1,7	-0,14	-0,7	-0,37
Дибутилфталат	-1,6	-0,59	-16,5	-0,095	-0,4	-0,033	-0,5	-0,26
Триэтиленгликольдиметакрилат	-2,4	-0,89	-23,1	-0,132	-4,1	-0,33	-0,3	-0,16
Полиэтиленгликольмоноолеат с количеством оксиэтильных групп n , равным:								
5	-3,2	-1,2	-24,7	-0,141	-1,2	-0,098	-1,0	-0,53
7	-3,8	-1,4	-25,8	-0,153	-3,7	-0,32	-1,2	-0,63
8	-4,1	-1,5	-31,2	-0,179	-4,7	-0,38	-1,1	-0,58
Уайт-спирит	-1,5	-0,56	-10,1	-0,055	-1,2	-0,098	-0,4	-0,21
Толуол	-	-	-10,6	-0,061	-0,3	-0,025	-0,5	-0,26

Таблица 2

**Расчетное распределение жидких компонентов пластизоля
на поверхности твердых в состоянии равновесия**

Твердые компоненты пластизоля	Количество жидкого компонента, связанного твердым, вес. ч			
	ДОФ	ХП	ОЭА	ГПК
ПВХ	7,12	2,74	4,88	0,16
Аэросил	71,2	9,82	9,69	1,49
Каолин	7,12	1,28	1,95	0,11
Мел	3,56	0,43	1,46	0,04

Использованные нами наполнители не пористы и заведомо не набухают в жидких компонентах пластизоля. ПВХ обладает пустотами между первичными латексными частицами, однако не имеет микропор [4]. Из рисунка, а также из данных оптической микроскопии видно, что ПВХ практически не набухает в жидких компонентах изучаемого пластизоля¹. Таким образом, учитывая отсутствие микропор в твердых компонентах и набухания последних, приведенные в табл. 1 значения теплот смешения можно считать [2, с. 208] теплотами смачивания поверхностей, характеризующими их лиофильность по отношению к той или иной жидкости.

Расчет термодинамически обоснованного количества жидких компонентов, определяющихся по поверхности твердых пропорционально теплотам смачивания, для пластизоля исследуемого состава приведен в табл. 2, в которой суммарное количество каждого жидкого компонента соответствует его содержанию в рецептуре.

Для осуществления термодинамически обоснованной технологии (TOT) в отдельности к каждому из четырех твердых компонентов добавляли смесь, состоящую из рассчитанного количества четырех жидких компонентов. Далее четыре полученные дисперсии смешивали вместе, получая собственно пластизоль.

Кроме этого, была реализована также термодинамически наиболее обоснованная технология (THOT), при которой расчетные количества жидких компонентов не смешивались предварительно между собой, а подавались на поверхность твердого в порядке убывания значений удельных теплот смачивания ими данного твердого компонента.

Для сравнения были изготовлены пластизоли и по термодинамически невыгодной технологии (THT), когда жидкие компоненты в виде смеси наносили на твердые в количествах, обратно пропорциональных теплотам смачивания.

Были поставлены четыре серии экспериментов, отличающиеся типом оборудования, использованного для смешения жидких компонентов с каждым твердым в пределах TOT, THOT и THT.

В первой серии использовали планетарный смеситель (со скоростью вращения мешалок: осевой – 50 и окружной – 150 об/мин); во второй – высокоскоростной турбосмеситель (со скоростью вращения 500–1500 об/мин); в третьей и четвертой сериях в зависимости от консистенции дисперсий кроме упомянутого оборудования для лучшего диспергирования применяли также зубчато-дисковый смеситель – диссольвер и трехвалковую краскотерку. Приготовление собственно пластизолей осуществляли во всех случаях на планетарном смесителе, после чего пластизоли первой – третьей серии диспергировали на краскотерке 1 раз, а в четвертой серии 3 раза.

При этом ожидалось, что в пластизолях, изготовленных по ТНТ, упоминавшиеся выше структурные превращения, вызванные перераспределением жидких компонентов между твердыми, будут выражены наиболее ярко, в результате чего такие пластизоли будут менее стабильны по вязкости, чем полученные по ТОТ и ТНОТ.

Вязкость пластизолов измеряли на вискозиметре Брукфильда через 1 сут после изготовления и далее определяли коэффициент увеличения вязкости K при хранении до 60 сут. Результаты по кинетике нарастания вязкости пластизолов, изготовленных по трем из описанных технологий, сведены в табл. 3, где каждое число – средняя вязкость трех параллельно изготовленных образцов.

Из полученных данных видно, что независимо от применяемого оборудования пластизоли, приготовленные по ТНТ, как и предполагалось, при хранении увеличивают вязкость в большей мере, чем пластизоли,

¹ Авторы благодарят Н. И. Смирнову и Н. В. Архипову за определение степени набухания компонентов.

Таблица 3

**Влияние технологий изготовления пластизоля на кинетику
нарастания его вязкости при хранении**

Опыт, №	Технология	Оборудование для нанесения жидких компонентов на твердые	Вязкость пластизоля через 1 сут, Па·с	Коэффициент увеличения вязкости K пластизоля после хранения в течение 1 сут					
				10	20	30	40	50	60
1	TOT	Планетарный смеситель	177	1,5	2,1	2,3	2,5	2,3	2,4
	THT		124	4,9	4,3	5,1	4,5	4,6	4,5
2	TOT	Турбо-смеситель	348	1,2	1,4	1,6	1,7	Не определяли То же	
	THT		288	1,5	1,5	2,0	2,1		
3	TOT	Турбосмеситель, дисперсивер, краскораспределитель, пластификатор	73,7	1,5	1,7	1,5	2,0	2,0	2,5
	THT		72,0	1,7	1,7	1,7	2,1	2,2	2,7
4	TOT	То же	272	1,5	1,8	1,7	1,7	1,8	1,7
	TNOT		293	1,3	1,5	1,5	1,5	1,4	1,4

полученные по ТОТ. При этом обращает на себя внимание то обстоятельство, что разность K для ТНТ и ТОТ уменьшается при увеличении интенсивности и тщательности смешения ингредиентов, т. е. при переходе от первой и второй серий экспериментов к третьей. По всей видимости, механические напряжения при интенсивном перемешивании уже в процессе смешения пластизоля способствуют термодинамически выгодному распределению жидких компонентов по поверхности твердых, что и приводит в конечном счете к снижению величины K даже при ТНТ.

Из данных табл. 3 следует также, что наименьший коэффициент увеличения вязкости имеют пластизоли, полученные по ТНОТ. Заметное различие в коэффициентах старения пластизолов, изготовленных по ТНОТ и ТОТ (четвертая серия экспериментов), наводит на мысль о том, что на старение пластизолов оказывает влияние еще один фактор — перестройка жидких сольватных слоев на поверхности твердых компонентов в пластизолях, полученных по ТОТ. Эта перестройка может быть обусловлена избирательной адсорбцией поверхностью твердого компонента наиболее энергично взаимодействующего с ней жидкого компонента и построением из его молекул первых адсорбционных слоев. При ТНОТ наиболее лиофильный компонент подается на поверхность твердого в первую очередь, поэтому структура сольватных слоев уже в процессе смешения приближается к термодинамически выгодной и не требует перестройки, что и объясняет незначительный рост вязкости пластизолов при данной технологии получения.

Таким образом, проведенные исследования показали, что для получения пластизолов с максимально возможной стабильностью вязкости при хранении необходимо уже в процессе их получения приблизить систему к состоянию термодинамического равновесия с тем чтобы в дальнейшем по возможности исключить перераспределение жидких компонентов и свести к минимуму структурные изменения.

По нашему мнению, предложенный подход может быть использован для оптимизации технологии получения не только пластизолов, но и ряда других многокомпонентных систем — лаков, красок и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sarvetnik H. A. Plastics and Organosols. N. Y.: Van Nostrand Reinhold Comp., 1972. 238 p.
2. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наук. думка, 1975. 352 с.

3. Бессонов Ю. С., Тагер А. А., Юшкова С. М., Комаров Н. Н., Гузев В. В., Рафиков М. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 99.

4. Штаркман Б. П., Мухина Н. Л., Шарикова Л. И. Коллоид. журн., 1969, т. 31, № 3, с. 611.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
22.V.1985

**THERMODYNAMIC APPROACH TO THE FORMULATION
OF PRINCIPLES OF PLASTISOLS OBTAINING**

**Guzeev V. V., Yushkova S. M., Berezov L. V., Mozzhukhin V. B.,
Vanina G. V., Tager A. A.**

S u m m a r y

The thermodynamic approach to the choice of the way of introducing of liquid and solid ingredients of multicomponent plastisol is proposed. The stability of its viscosity is shown to be essentially increased for the distribution of liquid components between solid ones providing the maximal approach of the system to the thermodynamic equilibrium state.