

(кривая 5 соответствует зависимости k от концентрации дистеарата дибутилолова — катализатора уретанообразования). В присутствии оксида цинка катализитический эффект обусловлен наличием в системе цинковых солей, являющихся, как известно [4], катализаторами реакции полиприсоединения. При замене сложного олигоэфира на простой олигоэфир (олигооксипропиленгликоль) катализитический эффект при образовании ПУ не проявляется (рис. 2, кривая 6); на ИК-спектре ZnO, отобранного из суспензии в простом олигоэфире, не обнаруживаются полосы, присущие карбоксилат-иону (рис. 1, кривая 8). Поэтому можно утверждать, что катализитическое действие на процесс формирования ПУ оказывают цинковые соли, а не сам оксид цинка, что хорошо согласуется с данными работы [5].

Введение максимальной концентрации диоксида титана повышает скорость процесса всего в 2 раза. С увеличением φ рост k связан со слабым катализом мочевинных групп, которые образуются при взаимодействии изоцианатного компонента с гидроксильным покровом поверхности диоксида титана [6]. Зависимость k и E от φ имеет экстремальный характер с минимумом в области 4 об.% TiO₂ (рис. 2, кривые 3 и 4). При таком содержании наполнителей по мере образования ПУ из высококонцентрированных растворов на поверхности наполнителя адсорбируются толстые слои, состоящие из ассоциированных молекул. Это приводит к возрастанию вязкости композиции, снижению подвижности реагирующих молекул и соответственно скорости реакции, при этом катализитическое влияние мочевинных групп еще не проявляется. Установленное неоднозначное влияние степени наполнения диоксидом титана на кинетику формирования сетчатого ПУ должно реализоваться и в присутствии оксида цинка, однако это влияние маскируется более сильным катализом образующихся цинковых солей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980. 260 с.
2. Липатова Т. Э. Катализическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наук. думка, 1974. 208 с.
3. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978. 288 с.
4. Саундерс Дж. Х., Фриш К. Р. Химия полиуретанов/Пер. с англ. под ред. Энелиса С. Г. М.: Химия, 1968. 470 с.
5. Благонравова А. А., Левкович Г. А., Пронина И. А. В кн.: Междунар. симп. по макромолек. химии. М., 1960, с. 255.
6. Липатова Т. Э. В кн.: Кинетика и механизм реакции образования полимеров. Киев: Наук. думка, 1977, с. 130.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
11.VI.1985

УДК 541.64 : 536.7

ВЛИЯНИЕ ЭНТАЛЬПИЙНЫХ И ЭНТРОПИЙНЫХ ФАКТОРОВ НА ВЕЛИЧИНУ ПАРАМЕТРА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД — ПЛАСТИФИКАТОРЫ

Барашков О. К., Барштейн Р. С.

В связи с повышением уровня требований, предъявляемых к ПВХ-композициям, происходит расширение ассортимента пластификаторов.

Необходимое условие применения данного вещества в качестве пластификатора — его совместимость с полимером [1]. Термодинамической величиной, характеризующей взаимодействие пластификатора с полиме-

ром, служит параметр взаимодействия χ [2]. Знание факторов, влияющих на величину параметра χ , может сделать более целенаправленным поиск новых пластификаторов.

В монографии [1] рассмотрен значительный литературный материал, посвященный влиянию природы пластификатора на его совместимость с ПВХ. Как правило, в цитируемых в работе [1] работах основным положением является признание прямого влияния энергии межмолекулярного взаимодействия на совместимость пластификатора с ПВХ и соответственно на величину χ . Например, наличие водородной связи, донорно-акцепторных или поляризационных взаимодействий считается факторами, способствующими улучшению совместимости. Таким факторам, как объем молекулы пластификатора или гибкость цепи, придается меньшее значение. Такой подход к объяснению влияния природы пластификатора на совместимость с ПВХ представляется ограниченным, поскольку в основном рассматриваются факторы, влияющие на энталпию смешения пластификатора с полимером.

Известно, что параметр χ может быть представлен в виде суммы двух составляющих

$$\chi = \chi_n + \chi_s [3], \quad (1)$$

где χ — параметр термодинамического взаимодействия пластификатор — полимер; χ_n , χ_s — соответственно энталпийная и энтропийная составляющие параметра взаимодействия.

В литературе имеется крайне ограниченное число величин χ_s относящихся к системам, содержащим ПВХ, поэтому уравнение (1) практически не может быть использовано для выяснения вклада энталпийной и энтропийной составляющих в величину χ .

Параметр χ_n вычисляют по уравнению

$$\chi_n = \frac{v_m (\delta_{\text{ПВХ}} - \delta_{\text{пл}})^2}{RT}, \quad (2)$$

где v_m — мольный объем пластификатора; $\delta_{\text{ПВХ}}$ — параметр растворимости ПВХ; $\delta_{\text{пл}}$ — параметр растворимости пластификатора; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Для определения χ нами был применен метод Анахастопулоса [4]. Необходимые для вычисления χ_n величины параметров растворимости были получены с помощью метода обращенной газовой хроматографии [5, 6]. Пластификаторы наносили на твердый носитель хромосорб-W фракции 0,25–0,4 мм в качестве неподвижных фаз по стандартной хроматографической методике [7], в качестве сорбата использовали *n*-понан. Работу проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности, газ-носитель — гелий. Все использованные в работе пластификаторы были синтезированы в лабораторных условиях из химически чистых реагентов. Содержание основного вещества в низкомолекулярных пластификаторах по данным хроматографического анализа составляло от 98,5 до 99,8%, содержание диэфирных пластификаторов в олигоэфирах не прышло 1%.

Ошибка в определении χ методом Анахастопулоса для низкомолекулярных пластификаторов не превышает 0,04, для олигоэфирных пластификаторов величина ошибки может достигать 0,1. Ошибка в определении величины χ_n не превышает 0,03 для всех типов пластификаторов.

Располагая значениями χ и χ_n , мы смогли вычислить и параметры χ_s . Ниже будут рассмотрены величины χ , χ_n и χ_s , относящиеся к взаимодействию пластификаторов, имеющих наибольшее практическое значение, с ПВХ. В табл. 1 приведены данные, относящиеся к олигоэфирным пластификаторам. Все пластификаторы в табл. 1 представляют собой дибутиловые эфиры олигомеров, цепи которых составляют остатки гликолов и алифатических дикарбоновых кислот.

Таблица 1

Термодинамические характеристики взаимодействия ПВХ с олигоэфирными пластификаторами

Пластификатор	Гликоль	δ	χ	χ_H	χ_S
Олигоэфир на основе ДЭГ и смеси дикарбоновых кислот C_2-C_4	ДЭГ	10,13	+0,56	0,10	+0,46
Олигоэфир на основе НПГ и смеси дикарбоновых кислот C_2-C_4	НПГ	9,70	-1,02	0,01	-1,03
Олигоэфир на основе смеси гликолов ГД + ПД и дикарбоновых кислот C_2-C_4	ГД + ПД	9,88	-1,30	0,01	-1,31
Олигоэфир на основе ДЭГ и смеси дикарбоновых кислот C_4-C_6	ДЭГ	10,03	+0,32	0,03	+0,29
Олигоэфир на основе НПГ и смеси дикарбоновых кислот C_4-C_6	НПГ	9,70	-0,71	0,01	-0,72
Олигоэфир на основе смеси гликолов ГД + ПД и дикарбоновых кислот C_4-C_6	ГД + ПД	9,88	-0,93	0,01	-0,94
ППА-4	ПГ	9,61	-0,51	0,08	-0,59
ППА-7	ПГ	9,94	-0,73	0,03	-0,76
ППА-12	ПГ	10,15	-0,88	0,29	-1,17
ПАС-22	ДЭГ	9,68	-0,14	0,02	-0,16
ПДЭА-4	ДЭГ	9,86	+0,13	0,04	+0,09

Примечание. ДЭГ — диэтиленгликоль, ПГ — пропиленгликоль, НПГ — неопентилгликоль, ГД — 1,6 гександиол, ПД — 1,5 пентандиол, ППА-4 — дигидуиловый эфир полипропиленгликольадипината (степень полимеризации 4), ППА-7 — дигидуиловый эфир полипропиленгликольадипината (степень полимеризации 7), ППА-12 — дигидуиловый эфир полипропиленгликольадипината (степень полимеризации 12), ПАС-22 — дигидуиловый эфир полидизтиленгликольадипинат-себацината, ПДЭА-4 — дигидуиловый эфир полидизтиленгликольадипината.

Как видно из данных, представленных в табл. 1, решающий вклад в величину χ для олигоэфирных пластификаторов вносит энтропийная составляющая χ_s . При сопоставлении величин χ_s для пластификаторов различного строения обнаруживается явное влияние типа гликоля на величину χ_s : для всех олигоэфиров, содержащих ДЭГ, величины χ_s смещены в сторону положительных значений по сравнению с остальными олигоэфирами. Эти данные подтверждают положение работы [8] о существенном влиянии конформационных возможностей олигоэфиров на их совместимость с ПВХ.

Молекулы олигоэфиров, содержащие ДЭГ, находятся в более свернутом состоянии, поэтому для того чтобы функциональные группы олигоэфира могли взаимодействовать с макромолекулами ПВХ, молекула олигоэфира должна перейти из свернутой к вытянутой конформации. Такой переход сопровождается уменьшением энтропии. Обращает на себя внимание также тот факт, что величины δ у олигоэфиров с ДЭГ больше, чем у олигоэфиров с той же кислотной составляющей, но с другими гликолями. При повышении степени поликонденсации δ олигоэфиров одинаковой природы возрастает (ряд ППА-4 — ППА-7 — ППА-12). Интересно, что влияние конформационных возможностей начинает сказываться уже у низкомолекулярных пластификаторов: χ_s для дигидуилцеллозольвадипината существенно больше, чем χ_s для эфиров алифатических дикарбоновых кислот, δ дигидуилцеллозольвадипината также выше, чем δ алифатических диэфиров (табл. 2).

В табл. 2 представлены величины χ , χ_H , χ_s для эфиров алифатических дикарбоновых кислот. В ряду алифатических диэфиров их совместимость с ПВХ обусловлена тем, что высокая положительная величина χ_H в значительной степени скомпенсирована отрицательной величиной χ_s . Изме-

Таблица 2

Термодинамические характеристики взаимодействия с ПВХ эфиров алифатических дикарбоновых кислот

Пластификатор	δ	χ	χ_H	χ_S
Дигексилсуберинат	8,50	+0,23	0,79	-0,56
Дигексиладипинат	8,55	+0,23	0,69	-0,46
Дигексиазеленинат	8,47	+0,24	0,85	-0,61
Дигексилсебацинат	8,43	+0,28	0,94	-0,66
Дибутил-1,10-ДДКК *	8,55	-0,04	0,79	-0,82
Диамил-1,10-ДДКК	8,60	+0,20	0,86	-0,66
Дигексил-1,10-ДДКК	8,47	+0,24	1,00	-0,76
Дигептил-1,10-ДДКК	8,35	+0,50	1,12	-0,62
Диоктилдипинат	8,51	+0,28	0,82	-0,54
Диоктилсебацинат	8,37	+0,52	1,12	-0,60
Дибутилцелозольвадипинат	8,96	+0,26	0,38	-0,12

* 1,10-ДДКК — 1,10-декандикарбоновая кислота.

Таблица 3

Термодинамические характеристики взаимодействия ПВХ с эфирами фосфорной кислоты

Пластификатор	δ	χ	χ_H	χ_S
Трифенилфосфат	9,62	+0,41	0,01	+0,40
Октидифенилфосфат	9,26	-0,23	0,13	-0,36
Диоктилфенилфосфат	8,79	-0,35	0,56	-0,91
Триоктилфосфат	8,46	-0,30	1,09	-1,39
Трикрезилфосфат	9,58	+0,13	0,02	+0,11
Три- <i>n</i> -трет-бутилфенилфосфат	9,45	+0,02	0,07	-0,05
Бромированный диоктилфенилфосфат	9,16	-0,06	0,21	-0,27

нение χ_H эфиров алифатических дикарбоновых кислот в основном определяется изменением мольного объема, поскольку, как это видно из данных табл. 2, величины δ этих пластификаторов изменяются в довольно узких пределах. Величины χ_S для эфиров алифатических дикарбоновых кислот лежат в относительно узком интервале, поэтому увеличение мольного объема за счет роста числа атомов углерода в алкильном радикале или в кислотном остатке, приводя к возрастанию χ_H , вызывает в конце концов и увеличение χ . Так, χ_H у дизодододецилового эфира 1,10-ДДКК составляет уже 1,6. При величине $\chi_S = -0,78$ это даст величину $\chi = 0,82$. Известно [9], что граничная величина χ , позволяющая применить данное вещество в качестве пластификатора ПВХ, составляет $\approx 0,55$. Таким образом, причиной плохой совместимости с ПВХ эфиров 1,10-ДДКК, содержащих в спиртовом радикале более восьми атомов углерода, является рост χ_H , вызванный увеличением мольного объема пластификаторов.

В табл. 3 представлены данные, относящиеся к эфирам фосфорной кислоты. В отличие от олигоэфирных пластификаторов или эфиров алифатических дикарбоновых кислот величины δ фосфатов изменяются довольно значительно. Если рассматривать только энергетическую сторону взаимодействия фосфатов с ПВХ, то наименьшая величина χ должна была бы наблюдаваться у трифенилфосфата и трикрезилфосфата, поскольку ароматическое кольцо может образовывать донорно-акцепторные комплексы со связью C—Cl [10], в то время как алкильный радикал к специфическим взаимодействиям с ПВХ неспособен. Фактически же введение

алкильного радикала вместо арильного в молекулы эфиров фосфорной кислоты приводит к увеличению термодинамического сродства фосфатов к ПВХ. Как видно из табл. 3, причиной этого является уменьшение параметра χ_s при замене ароматических радикалов алифатическими. Образование комплекса требует жесткой ориентации взаимодействующих групп, поэтому величина χ_s монотонно возрастает от триоктилфосфата к трифенилфосфату. Введение заместителя — атома Br в ароматическое кольцо молекулы диоктилфенилфосфата также приводит к увеличению значений χ_s . Для эфиров фосфорной кислоты как χ_n , так и χ_s изменяются весьма значительно и общий ход изменения термодинамического сродства может быть понят только при учете как энタルпийного, так и энтропийного факторов.

Таблица 4

Термодинамические характеристики взаимодействия ПВХ с фталатными пластификаторами

Пластификатор	δ	χ	χ_n	χ_s
Диметилфталат	9,78	+0,52	0	+0,52
Диэтилфталат	9,49	+0,34	0,03	+0,31
Дибутилфталат	9,38	-0,04	0,19	-0,23
Дигексилфталат	9,03	-0,16	0,27	-0,43
Диоктилфталат	8,86	-0,03	0,40	-0,43
Дидодецилфталат	8,62	+0,49	0,65	-0,16
Бутилбензилфталат	9,58	+0,10	0,02	+0,08
Дифенилфталат	9,95	+0,50	0,01	+0,49

В табл. 4 приведены величины χ_n и χ_s для некоторых фталатных пластификаторов. Для фталатных пластификаторов, как и для эфиров фосфорной кислоты, замена алкильного радикала ароматическим приводит к росту χ_s . Увеличение числа углеродных атомов в алкильном радикале приводит к увеличению энтропии смешения вплоть до дигексилфталата. Значения χ_s для дизододецилфталата уже существенно больше, чем χ_s для дигексилфталата. Возможно, это связано с наличием корреляции в пространственном расположении длинных алкильных радикалов.

Особенности изменения сродства к ПВХ в ряду фталатов также могут быть поняты только при одновременном учете энタルпийного и энтропийного факторов.

Приведенные данные подтверждают отмеченное в работе [11] увеличение жесткости требований к величинам δ пластификаторов при увеличении их мольного объема: величины δ олигоэфирных пластификаторов лежат в пределах 9,6–10,15 (кал/см³)^{1/2}, т. е. незначительно отличаются от δ самого ПВХ – 9,8 (кал/см³)^{1/2}. Этот факт естественным образом можно объяснить с помощью формулы (2).

Сопоставление приведенных в табл. 1–4 величин χ , χ_n , χ_s показывает, что экспериментальная ошибка в определении χ и χ_n не может повлиять на характер наблюдавшихся зависимостей, относящихся к связи состава и строения молекул пластификаторов с термодинамическими параметрами взаимодействия пластификаторов с ПВХ.

Представленный выше материал по величинам термодинамических параметров взаимодействия, относящийся к основным классам промышленных пластификаторов, позволяет выделить следующие основные факторы, влияющие на их совместимость с ПВХ: 1) наличие групп, способных к специфическим взаимодействиям с ПВХ, причем наличие таких групп влияет как на энタルпийную (через величину δ), так и на энтропийную составляющие свободной энергии взаимодействия; 2) величину мольного объема пластификатора; 3) конформационные возможности молекул пластификатора.

Таким образом, на величину χ сложным образом влияют несколько шричин, связанных с природой пластификатора, причем только энталпийная составляющая параметра взаимодействия может быть однозначно выражена через физико-химические константы пластификатора и полимера. Что касается величины χ_s , то относительно закономерностей ее изменения могут быть высказаны лишь некоторые общие соображения: введение в молекулу пластификатора специфически взаимодействующих с полимером групп приводит к уменьшению энтропии. Аналогичным образом влияет уменьшение энергетических барьеров внутреннего вращения. Наиболее благоприятной структурой с точки зрения увеличения энтропии при смешении является структура эфиров алифатических дикарбоновых кислот или фосфатов, содержащих два или три алкильных радикала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975. 248 с.
2. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
3. Tompa H. Polymer Solutions. L.: Butterworths, 1956. 182 р.
4. Anagnostopoulos C. E., Coran A. Y., Gamrath H. R. J. Appl. Polymer Sci., 1960, v. 4, № 11, p. 181.
5. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наук. думка, 1976. 128 с.
6. Ito R., Guillet G. E. Macromolecules, 1979, v. 12, № 6, p. 1163.
7. Супина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии. М.: Мир, 1977. 256 с.
8. Барштейн Р. С. Дис. на соискание уч. ст. докт. техн. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1984.
9. Jasse B. Bull. Soc. Chim. France, 1968, № 3, p. 878.
10. Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 659.
11. Darby I. R., Touchette N. W., Sears K. Polymer Engng Sci., 1967, v. 7, № 4, p. 295.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
11.VI.1985

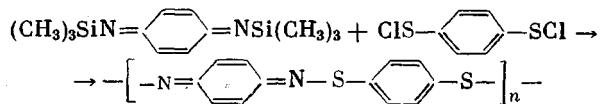
УДК 541.64 : 542.954

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНТИОХИНОДИИМИДОВ ИЗ 1,4-ФЕНИЛЕНДИАМИНА И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИСУЛЬФЕНИЛХЛОРИДОВ

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А.,
Антипов Б. Г.

В работе [1] описан ряд новых полиарилентиохинодиимидов (ПАТХД), синтезированных поликонденсацией 1,4-хинодиимиддихлорида с ароматическими дитиолами, которые представляют интерес для получения полупроводников [2].

Неплавкие и нерастворимые полимеры с тиохинодиимидными группами в цепи синтезированы также поликонденсацией N,N'-бис-(trimетилсилил)хинодиимида с 1,4-фенилендисульфенилхлоридом по схеме [2]



В настоящей работе для синтеза ПАТХД использовали реакцию поликонденсации 1,4-фенилендиамина (ФДА) с двухъядерными ароматическими дисульфенилхлоридами.