

Ю.В. Ларук, А.М. Калагурка, В.Є. Левицький
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ВПЛИВ МІЖМОЛЕКУЛЯРНИХ ВЗАЄМОДІЙ НА СУМІСНІСТЬ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ І ПОЛІСТИРОЛУ У ДІЕСТЕРФТАЛАТНИХ ПЛАСТИФІКАТОРАХ

© Ларук Ю.В., Калагурка А.М., Левицький В.Є., 2014

Встановлений вплив компонентного складу і природи пластифікатора на характер міжмолекулярних взаємодій у системі полівінілхлорид – полістирол – діестерфталат та оптичні характеристики розчинів полімерів. Виявлено вплив міжмолекулярних взаємодій на параметр сумісності між макромолекулами.

Ключові слова: полівінілхлорид, модифікування, полістирол, параметр сумісності, взаємодія.

The influence of component composition and nature of plasticizer on the nature of intermolecular interactions in the system polyvinyl chloride - polystyrene - diesterphtalate and optical properties of polymer solutions is ascertained. The influence of intermolecular interactions on the compatibility parameter between macromolecules is revealed.

Key words: polyvinyl chloride, modification, polystyrene, compatibility parameter, interaction.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. У зв'язку з широким використанням полівінілхлоридних (ПВХ) пластиків у різноманітних галузях промисловості велику увагу приділено розробленню матеріалів на їхній основі з регульованими пружно-пластичними властивостями. Велике зацікавлення мають ПВХ пластики, модифіковані іншими термопластами. Серед методів суміщення ПВХ з іншими термопластами вбачається ефективним метод попереднього розчинення термопласту у пластифікаторі з подальшим введенням ПВХ [1]. Цей метод модифікування дає змогу досягти необхідних властивостей внаслідок рівномірного розподілення розчиненого додатка в об'ємі ПВХ матеріалу та його впливу на міжмолекулярні характеристики компонентів [2]. Під час такого модифікування велику увагу звертають на міжмолекулярні взаємодії між різнорідними макромолекулами, їхню термодинамічну та технологічну сумісність, конформаційні зміни полімерів у розчині пластифікатора, а також на вплив природи пластифікатора на інші фізико-хімічні характеристики макромолекул у розчині, оскільки ці чинники значною мірою впливають на властивості модифікованих матеріалів та розширення галузей їх використання.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Під час модифікування пластиків ПВХ модифікаторами різної природи особливу увагу приділяють сумісності компонентів [3]. Відзначається [4, 5], що кількісну оцінку сумісності компонентів полімервмісної системи можна одержати, ґрунтуючись на припущенні, що стиснення макромолекул викликає їхнє взаємне відштовхування, і при цьому значення в'язкості розчину суміші полімерів знижується до величини, розрахованої згідно зі значеннями в'язкості чистих компонентів за принципом адитивності. У цей самий час, якщо існує взаємодія між полімерами, то утворюються сформовані асоціати обох типів макромолекул і в'язкість підвищується.

Поряд з цим особливістю розчинів ПВХ є молекулярна агрегація, тобто присутність у розчині стійких асоціатів макромолекул [3]. Агрегація ПВХ у розчинах значною мірою залежить від молекулярної структури полімеру, міжмолекулярної взаємодії полімеру та розчинника, природи модифікатора, а також концентрації полімеру у розчині [3].

Ефективним методом визначення сумісності компонентів полімервмісної системи є віскозиметричний метод, що ґрунтується на визначенні питомої, приведеної, відносної, характеристичної в'язкості [4, 5].

Мета роботи – встановити характер міжмолекулярних взаємодій між макромолекулами полівінілхлориду і полістиролу у розчинах діестерфталатів і їхнього впливу на сумісність полімерів у розчині.

Результати досліджень та їх обговорення. Для проведення досліджень був використаний ПВХ (марки Lacovyl PB1156 та KSR-67) як модифікатор – суспензійний ПС, як розчинники – пластифікатори диоктилфталат (ДОФ) та дибутилфталат (ДБФ). Вимірювання в'язкості проводилось на віскозиметрі ВПЖ-2. Дослідження оптичної густини було проведено на фотоколориметрі КФК-2МП.

Для встановлення зміни міжмолекулярних взаємодій у присутності полістиролу був використаний віскозиметричний метод, який ґрунтується на визначенні питомої в'язкості розведених розчинів складу ПВХ – ПС – пластифікатор залежно від співвідношення компонентів.

Одержані залежності значень питомої в'язкості розчинів полімерів від їхньої концентрації та співвідношення ПВХ – ПС показані на рис. 1.

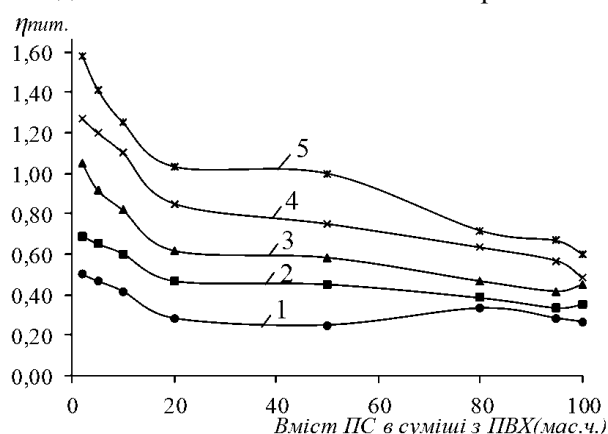


Рис. 1. Залежність значення питомої в'язкості системи ПВХ – ПС – ДОФ від вмісту ПС у розчині. Концентрація розчину полімерів (г/100 мл): 1 – 0,4; 2 – 0,6; 3 – 0,8; 4 – 1,0; 5 – 1,2

Як бачимо, для розчинів полімерів, які містять ПС до 20 мас.ч. у суміші з ПВХ, спостерігається стрімке зменшення значення питомої в'язкості. Необхідно відзначити, що для концентрованіших розчинів зміна величини питомої в'язкості проявляється більше. Такий характер залежностей швидше за все зумовлений перерозподілом міжмолекулярних взаємодій у системі ПВХ – ДОФ під дією макромолекул ПС. При цьому макромолекули ПС беруть активну участь у взаємодіях як з макромолекулами ПВХ, так і молекулами пластифікатора, утворюючи асоціати з молекулами ДОФ дещо меншого розміру.

На підставі проведених віскозиметричних досліджень, згідно з [4, 5], розраховано кількісний показник сумісності полімерів Δb у досліджуваних системах.

Згідно з цим методом, кількісна оцінка взаємодії між різнорідними макромолекулами у розчині проводиться на підставі порівняння параметрів міжмолекулярної взаємодії, визначених з експериментальних віскозиметричних даних ($b_{12 \text{ експ}}$), з розрахованими теоретично ($b_{12 \text{ теор}}^*$). Теоретичний параметр розраховується за формулою

$$b_{12 \text{ теор}}^* = (b_{11} b_{22})^{1/2}, \quad (1)$$

де

$$b_{11} = K_{x1} [h]_1^2; \quad (2)$$

$$b_{22} = K_{x2} [h]_2^2, \quad (3)$$

де K_x – константа Хагінса.

Експериментальний параметр $b_{12\text{експ}}$ визначається з рівняння

$$h_{\text{ит.сум.}} = [h]_1 C_1 + [h]_2 C_2 + b_{11} C_1^2 + 2b_{12\text{експ}} C_1 C_2 + b_{22} C_2^2, \quad (4)$$

де $[\eta]_1$ і $[\eta]_2$ – характеристичні в'язкості індивідуальних полімерів; C_1 і C_2 – концентрації першого і другого полімеру у змішаному розчині.

Величина b_{12} є складним параметром, що включає термодинамічну і гідродинамічну взаємодію та існування асоціатів у розчині.

Визначене в такий спосіб значення

$$\Delta b_{12} = b_{12\text{експ}} - b_{12\text{теор}}^* \quad (5)$$

дає змогу стверджувати про переважаючу взаємодію між різнорідними макромолекулами, тобто про існування у розчині змішаних асоціатів макромолекул (додатне значення), або між однорідними, тобто про існування гомоасоціатів (від'ємне значення).

На рис. 2 показано залежність параметра сумісності Δb від концентрації полімерів у розчині, їх співвідношення та природу пластифікатора.

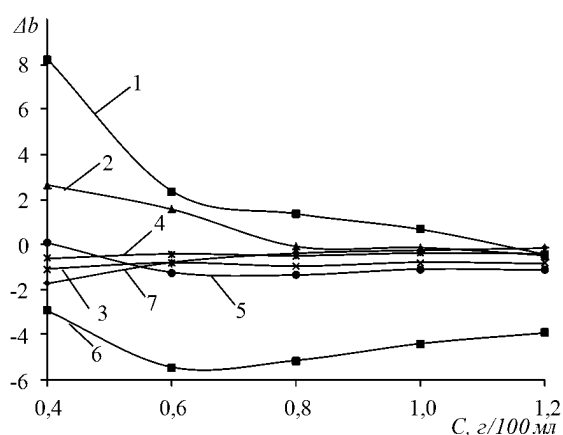
Рис. 2. Залежність параметра сумісності Δb від концентрації полімерів у системі ПВХ – ПС – пластифікатор, їх співвідношення та природи пластифікатора:

1 – 6 – ДОФ; 7 – ДБФ

Співвідношення полімерів ПВХ:ПС (мас.ч.):

1 – 95:5; 2 – 90:10; 3, 7 – 80:20; 4 – 50:50;

5 – 20:80; 6 – 5:95



Варто відзначити, що найвідчутніші взаємодії у системі ПВХ-ПС-пластифікатор спостерігаються за малих концентрацій полімерів у розчині пластифікатора та за незначного вмісту одного з полімерів стосовно іншого. Для композицій, які характеризуються співвідношенням ПВХ до ПС 95:5 та 90:10 мас.ч., одержані додатні значення Δb , які свідчать про притягання між різнорідними макромолекулами ПВХ і ПС та існування змішаних асоціатів, а отже, і про більшу сумісність між компонентами системи. При цьому природа діестерфталатного пластифікатора істотно не впливає на сумісність ПВХ і ПС у розчині.

Підтвердженням встановлених залежностей параметра сумісності Δb від концентрації полімерів у розчині, їх співвідношення та природи пластифікатора, характеру міжмолекулярних взаємодій у системі є результати досліджень з встановлення впливу природи пластифікатора, концентрації ПС у розчині на змочуваність полівінілхлоридної поверхні. Змочуваність полівінілхлоридної поверхні розчинами пластифікаторів оцінювали за значеннями косинуса кута змочування ($\cos \theta$) та роботи адгезії (W_a). Результати досліджень наведені у таблиці.

Параметри змочування полівінілхлоридної поверхні розчином ПС

Вміст полістиролу, %	Значення			
	ДОФ		ДБФ	
	$\cos \theta$	W_a , мДж/м ²	$\cos \theta$	W_a , мДж/м ²
0	0,9175	61,74	0,7254	58,66
2	0,9790	63,72	0,8099	61,54
5	0,9264	62,03	0,8972	64,50
10	0,9330	62,24	0,8359	62,42

Як бачимо, зі зростанням вмісту ПС у розчині значення косинуса кута змочування ПВХ поверхні відчутно збільшується. Це свідчить про істотний вплив полістирольних макромолекул на міжфазні характеристики системи ПВХ-пластифікатор, що найшвидше зумовлено перерозподілом міжмолекулярних взаємодій. Потрібно звернути увагу на те, що змочуваність ПВХ поверхні зростає навіть зі збільшенням в'язкості розчину ПС. Поряд з цим наявність ПС у пластифікаторі дещо підвищує значення роботи адгезії.

Встановлені на підставі фотоколориметричних досліджень залежності оптичної густини розчинів ПВХ і ПС у пластифікаторі від співвідношення полімерів та їх концентрації у розчині також підтверджують зміну характеру міжмолекулярних взаємодій у системі ПВХ-пластифікатор під впливом ПС макромолекул, а також конформаційні зміни та перегрупування макромолекул полімерів. Результати фотоколориметричних досліджень показані на рис. 3.

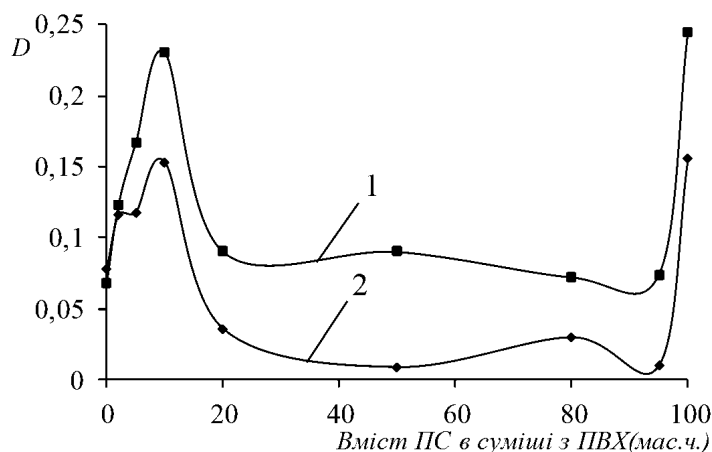


Рис. 3. Залежність оптичної густини системи ПВХ-ПС-ДОФ від співвідношення ПС – ПВХ у розчині.
Концентрація розчину полімерів у пластифікаторі: 1 – 1,2 г/мл, 2 – 0,4 г/мл

На підставі цих досліджень встановлено, що співвідношення полімерів у розчині пластифікатора має відчутний вплив на оптичні характеристики досліджуваних систем. Потрібно відзначити, що мінімальні значення оптичної густини спостерігаються за вмісту полістирольного модифікатора 20–90 % стосовно ПВХ. Загалом це спричинено конформаційними змінами макромолекул з можливістю перегрупування сегментів і зміною міжмолекулярних взаємодій переважно гідрофобного характеру [6].

Висновки. Встановлено, що фізичне модифікування ПВХ-пластикатів суспензійним ПС, яке включає попереднє розчинення модифікатора у діестерфталатному пластифікаторі з подальшим суміщенням з ПВХ, дає можливість рівномірно розподілити модифікатор в об'ємі матеріалу внаслідок підвищення технологічної сумісності між компонентами, що особливо проявляється за вмісту ПС у суміші з ПВХ до 10–15 мас.ч. і зумовлено перерозподілом міжмолекулярних взаємодій у системі ПВХ-ПС-пластифікатор. При цих співвідношеннях одержані додатні значення параметра сумісності, які свідчать про притягання між різнорідними макромолекулами ПВХ і ПС та існування змішаних асоціатів. При цьому природа діестерфталатного пластифікатора істотно не впливає на сумісність ПВХ і ПС у розчині.

Дослідження проведені в рамках FP7-PEOPLE/2007-2013, PIRSES-GA-2010-269177.

1. Laruk Yu., Levytskyj V., Humenetsky T., Sikora J.: *Chemistry and Chemical Technology: Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists CCT-2013*. – Lviv: Lviv Polytechnic Publishing House, 2013. – P. 108–111. – Electronic edition on CD-ROM. 2. Van Krevelen D. W. *Properties of Polymers* / Van Krevelen D. W., K. Te Nijenhuis. – UK: Elsevier, 2009. – 1004 p. 3. Ларук Ю., Левицький В. *Вісник НУ "Львівська політехніка"*, 2013. – 761. – 421 с. 4. Krigbaum W. R., Frederic T. W., "Viscosities of binary polymeric mixtures", *J. of polymer science*. – 1950. – Vol. 5, № 4. – P. 505–514. 5. Cragg L. H. and. Bigelow C. C., "The viscosity slope constant k' – ternary systems: polymer-polymer-solvent", *J. of polymer science*. – 1955. – Vol. 16. – P. 177–191. 6. Patrick S.: *Practical Guide to Polyvinyl Chloride*. Rapra Technology Limited, UK, 2005. – 162 p.