

УДК 541.64

О.В. Манченко, В.В. Нижник, Л.П. Линець

ХІМІЧНА ПЛАСТИФІКАЦІЯ ХЛОРОВМІСТНИХ ПОЛІМЕРІВ

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Досліджена хімічна пластифікація в ряду хлоровмісних полімерів на основі вінілхлориду. Встановлено, що ця пластифікація можлива через зменшення кількості атомів хлору в ланці макромолекули, зміну їх регулярності розташування, введенням в склад макромолекул ланок іншого хімічного складу, бічні групи в яких мають значний розмір, але орієнтація їх дипольних моментів відбувається незалежно від конфігурації основного ланцюга макромолекули. Визначені критерії хімічної пластифікації хлоровмісних полімерів.

Хімічна пластифікація, тобто збільшення рухомості та кінетичної гнучкості ланцюгів макромолекул відбувається через зміну хімічної природи самих макромолекул і можлива в процесі утворення полімеру, або при його модифікуванні [1]. Властивості макромолекули полімеру визначає будова її ланки. Остання характеризується розташуванням в ній функціональних груп відносно основного ланцюга макромолекули. Хімічний склад та будова ланки забезпечує загальну гнучкість ланцюга макромолекули та міжмолекулярну взаємодію. У симетрично побудованих ланок макромолекул внутрішнє обертання полегшене, відповідно, гнучкість ланцюга більша [2]. Наслідком цього є менша температура склування полімеру з такими ланками в порівнянні з полімером, у якого ланки макромолекул побудовані несиметрично.

Для встановлення закономірності впливу будови ланки макромолекули в хімічній пластифікації полімеру в роботі порівнюються параметри таких хлоровмісних полімерів: перхлорвінілової смоли (ПХВС з вмістом хлору 65%), полівінілхлориду (ПВХ), кополімеру вінілхлориду з 50% вініліденхлориду (ВХВД) та полівініліденхлориду (ПВДХ). Для аналізу параметрів цих полімерів використані літературні дані та власні результати експериментальних досліджень.

В експериментах досліджувалися плівки полімерів товщиною $2-3 \cdot 10^{-2}$ см, які одержували шля-

хом пресуванням при температурі на 30°C вище за температуру текучості відповідного полімеру і тиску 15 МПа з наступним охолодженням зі швидкістю 1 град/хв. Паралельно серію плівок відпалювали при температурі на 10°C вищій за температуру текучості відповідного полімеру протягом 60 хв. Згідно з [3] в усіх названих полімерах за цей проміжок часу відпалення релаксаційні процеси, пов'язані з перегрупуванням сегментів, встигають завершитися, і система переходить до стану відносної термодинамічної рівноваги.

Температура склування полімерів визначалась двома методами: термомеханічним методом [4] (ця температура позначена T_c) та діелектричним методом (позначена як $T_{\text{tg}\delta\text{max}}$). Термомеханічні криві знімали в умовах постійно діючого напруження 0,85 МПа. Швидкість нагріву складала 2 град/хв. Визначення діелектричних характеристик ($T_{\text{tg}\delta\text{max}}$) проводили при частоті 700 Гц в інтервалі температур 293–423 К.

Дипольний момент ланок ($m_{\text{эф}}$) макромолекул вихідних та відпалених плівок розраховано за рівнянням Дебая при 298 К:

$$\left[\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right] \frac{M}{\rho} = \frac{4}{9} \pi N_{\alpha} \frac{\mu_{\text{эф}}^2}{kT} \approx 20,6 \mu_{\text{эф}}^2,$$

де ϵ – діелектрична проникність непровідного

полімеру, n – показник заломлення.

Обидві характеристики розраховані за груповими вкладками [5]: N_a – число Авадро; M – молекулярна маса структурної ланки; ρ – густина полімеру; k – постійна Больцмана; T – температура (298 К).

Густину визначали експериментально за методом зміни концентрації йодистого калію дистильованою водою до вирівнювання густини розчину і відповідно зразка полімеру.

Ван-дер-Ваальсовий об'єм полімеру, що обмежений електронними хмарами молекул, і віднесений до мономерної ланки ($V_{\text{вв}}$) розраховано згідно з [5] за формулою $V_{\text{пит}}/V_{\text{вв}}=1,55$, де $V_{\text{пит}}=M/\rho$ (M – молекулярна маса ланки, ρ – густина полімеру). Енергія когезії ($E_{\text{ког}}$) була розрахована як в [5].

Енергія активації розвитку сегментальної рухливості (E_a) визначена з частотної залежності $f_{\text{max}}=A \exp(E_a/RT)$, де f_{max} – частота, при якій виникає максимум, A – константа.

Модуль зсуву полімеру в аморфному стані, або його жорсткість (G_a) розраховано з емпіричного співвідношення Ван-Кревелена та Ховтицера:

$$G_a \approx \frac{3}{1 + \frac{600}{T_c}} \cdot 10^9, \text{ Н/м}^2.$$

Значення T_c та $T_{\text{tg}\delta \text{ max}}$ та інших параметрів хлоровмісних полімерів наведені в табл. 1.

Аналіз даних, наведених в табл. 1 показує, що хімічна пластифікація, яка відображається зниженням T_c , та $T_{\text{tg}\delta \text{ max}}$, зменшенням значень $E_{\text{ког}}$, E_a , G_a , в досліджених хлоровмісних полімерах можлива двома шляхами: через зміну кількісного складу ланки, зменшення в ній кількості атомів хлору (ПХВС–ПВХ) та зміни будови ланки макромолекул (ПХВС–ВХВД–ПВДХ). У другому випадку використовується не зміна кількісного скла-

ду ланки (кількості атомів хлору), а вплив симетричності розташування цих атомів в ланці відносно головного ланцюга макромолекули.

Об'єднує обидва методи зменшення полярності ланки макромолекули, яку передає зменшення дипольного моменту ланки. Кореляція T_c та $T_{\text{tg}\delta \text{ max}}$ з $\mu_{\text{эф}}$ при зменшенні кількості полярних груп однієї хімічної природи в ланцюзі, та зміні будови ланки, введенням в її склад симетрично побудованої функціональної групи, наведена на рис. 1.

Ця кореляція задовільно апроксимована прямою лінією і дає змогу записати критерій хімічної пластифікації для зазначених хлоровмісних полімерів у вигляді:

$$\Delta T_c = \text{const} \Delta \mu_{\text{эф}}.$$

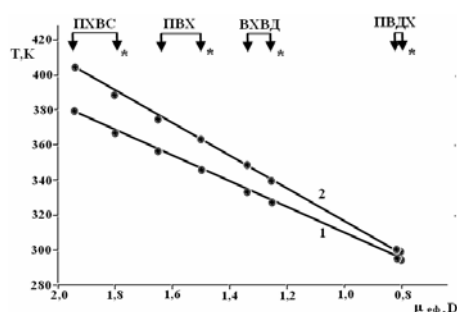


Рис. 1. Залежність T_c (пряма 1) та $T_{\text{tg}\delta \text{ max}}$ (пряма 2) від ефективного дипольного моменту ланки хлоровмісного полімеру. Позначка * відноситься до відпалених плівок

Визначений критерій показує, що для цих полімерів визначальними в хімічній пластифікації є електричні сили, і зменшення сил міжмолекулярного притягання не є наслідком зменшення щільності упакування макромолекул в об'ємі, густини плівки (табл. 1). Підтверджує цей висновок і відсутність кореляції наведених вище параметрів з ван-дер-ваальсовим об'ємом ланки полімерів. Так ван-дер-ваальсовий об'єм ланки ПХВС

Таблиця 1

Параметри хлоровмісних полімерів

Параметри	Полімери							
	ПХВС		ПВХ		ВХВД		ПВДХ	
	невідпалені	відпалені	невідпалені	відпалені	невідпалені	відпалені	невідпалені	відпалені
ϵ' (298 К)	3,24	3,20	3,05	3,00	2,95	2,90	2,85	2,81
$\text{tg}\delta_{\text{max}} \cdot 10^2$	2,7	2,6	5,1	4,9	9,2	9,0	19,4	19,3
$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	1,206	1,210	1,380	1,390	1,372	1,379	1,368	1,370
$V_{\text{вв}} \cdot 10^6$, м ³ /моль	50,26	50,10	28,30	28,10	36,30	36,10	44,30	44,20
$E_{\text{ког}}$, кДж/моль	24,2	24,0	17,3	17,1	13,5	13,1	10,5	10,2
$\mu_{\text{эф}}$, D	1,95	1,80	1,65	1,50	1,35	1,25	0,80	0,78
T_c , К	379	364	351	342	330	325	296	292
$T_{\text{tg}\delta \text{ max}}$, К	405	385	372	360	349	340	300	298
E_a , кДж/моль	432,8	414,0	398,0	376,8	375,9	361,3	309,8	284,7
$G_a \cdot 10^{-9}$, Н/м ²	1,16	1,13	1,10	1,09	1,07	1,07	0,99	0,98

та ПХВД значно більший за об'єм ланок ВХВД та ПВХ.

З рис. 1 видно, що відпалення плівок наближає їх структуру до стану відносної термодинамічної рівноваги. Цей процес більш виражений для полімерів з найбільш жорсткими макромолекулами ПХВС і ПВХ. Зменшення жорсткості ланцюга в порівнянні з цими полімерами, яке має місце особливо в ПВДХ істотно зменшує перебудову структури полімеру в умовах відпалення. Тобто в плівці полімеру з менш жорсткими ланцюгами в процесі виготовлення плівки релаксаційні процеси пройшли більш повно.

У відпалених плівках теж спостерігається ефект хімічної пластифікації – температура склування ВХВД нижче відповідних температур ПХВС та ПВХ. Інші параметри ($E_{\text{кор}}$, E_a , G_a) також підтверджують висновок про наявність ефекту хімічної пластифікації у відпалених плівках.

Відомо [6], що ϵ' та $\text{tg}\delta$ пропорційні кількості диполів (для досліджених полімерів це диполі груп, що містять атоми хлору), які беруть участь у поляризації та діелектричних втратах. Поляризацію забезпечують ті диполі, які не зв'язані локальними зв'язками, тобто є вільними. Діелектричні втрати зумовлені, головним чином, диполями, що утворюють локальні зв'язки і викликають внутрішнє тертя.

Аналіз даних табл. 1 показує, що у ПВХ значення ϵ' менше ніж у ПХВС, тобто менша кількість вільних диполів. Причиною є менша загальна кількість диполів в ланцюгу макромолекули. Зменшення значення ϵ' може бути викликане і іншою причиною. Так менша поляризація (менші значення ϵ') у ВХВД та ПВДХ, ніж у ПХВС та ПВХ зумовлена меншими значеннями дипольного моменту їх ланки, відповідно 1,35 D (ВХВД), 0,8 D (ПВДХ), у порівнянні зі значеннями 1,35 D (ПХВС) та 1,8 D (ПВХ).

Відпалення для всіх полімерів зменшує значення ϵ' , так як при цьому зменшується кількість вільних диполів, оскільки у цьому процесі зростає щільність упакування макромолекул в об'ємі, що відображується у збільшенні густини плівок цих полімерів (табл. 1).

Рухливість диполів стимулюється при температурах вищих за температуру склування, коли розвивається сегментальна рухливість. У досліджених хлоровмісних полімерів диполі безпосередньо приєднані до ланцюга головних валентностей. Їх орієнтація в полі зовнішньої сили залежить від загальмованості внутрішнього обертання ланок, тобто від гнучкості ланцюга макромолекули. Найбільша жорсткість ланцюга у ПХВС, в якому внутрішнє обертання сильно загальмоване за причиною взаємодії хімічно не зв'язаних між собою атомів хлору, яких багато, та значна сила притягання, яка зумовлена електричними силами. Це дуже загальмовує перебудову локаль-

них зв'язків, тому значення $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ для цього полімеру невеликі, рис. 2. Хімічна пластифікація цього полімеру з дипольним моментом групи $-\text{Cl}$ 0,45 D через зменшення загальної кількості цих полярних груп (ПВХ), або через введення у склад макромолекули групи $-\text{CCl}_2-$ з меншим дипольним моментом 0,4 D [5] ВХВД сприяє збільшенню гнучкості та рухомості ланцюга макромолекули, полегшує перегрупування локальних зв'язків і тим самим збільшує значення $\text{tg}\delta_{\text{max}}$, рис. 2. За цією ж причини найбільше значення $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ має полімер з найбільш гнучкими ланцюгами – ПВДХ.

Відпалення усіх досліджених полімерів через збільшення щільності упакування макромолекул в об'ємі плівки, збільшення їх густини (табл. 1) гальмує перебудову локальних зв'язків і тим зменшує значення $\text{tg}\delta_{\text{max}}$, рис. 2.

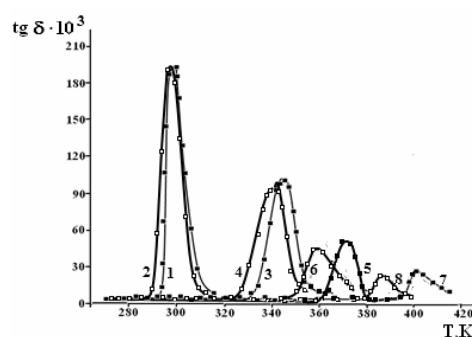


Рис. 2. Температурна залежність $\text{tg}\delta$ ПВДХ (1, 2), ВХВД (3, 4), ПВХ (5, 6) та ПХВС (7, 8) для плівок вихідних (1, 3, 5, 7) та відпалених при температурі на 10°C вищій за температуру текучості плинності відповідного полімеру протягом 60 хв (2, 4, 6, 8).

Хімічну пластифікацію хлоровмісного полімеру може викликати введення в склад його ланцюга ланок іншого хімічного складу.

Такими ланками можуть бути ланки полівінілацетату. Цей полімер гнучко ланцюговий у порівнянні з хлоровмісними полімерами, має менший розмір сегменту Куна (1,74 нм) у порівнянні з ПВХ (2,96 нм), кількість мономерних ланок в сегменті 6,9, проти 11,7, та менший параметр статистичної жорсткості ланцюга (s) 2,1 проти 2,8:

$$\sigma = \frac{\langle h_{\theta} \rangle^{1/2}}{\langle h_{\text{взл}} \rangle^{1/2}},$$

де $\langle h_{\theta} \rangle^{1/2}$ – незбурений розмір клубка у q – розчиннику; $\langle h_{\text{взл}} \rangle^{1/2}$ – розмір вільнозчепленого ланцюга [2,7].

Внутрішнє обертання в ПВА загальмоване менше, ніж у хлоровмісних полімерах внаслідок малої величини ван-дер-ваальсового радіусу кис-

ню (~1,5 E), що з'єднує бічну групу з основним ланцюгом.

Конформаційні перетворення ланцюга, який містить в ланках великі за розміром та по масі бічні групи, потребують значної енергії та часу [4]. Але в ПВА диполі груп $-C(O)O-$ з дипольним моментом $\mu_{\text{пр}}=0,7$ D не приєднані безпосередньо до головного ланцюга макромолекули, і орієнтація дипольних моментів відбувається незалежно від конфігурації макромолекули на відміну від ПВХ, де полярна група з'єднана безпосередньо з основним ланцюгом і не може рухатися незалежно від нього. Так енергія активації процесу β – релаксації у твердому стані полімеру, яка характеризує обертання бокової групи навкруги зв'язку C–C складає для ПВХ 63 кДж/моль, а для ПВА тільки 42 кДж/моль [8].

Хімічна пластифікація ПВХ введенням в склад ланцюга ланок полівінілацетату призводить до зниження T_c , та $T_{\text{tg}\delta\text{max}}$, зменшення таких параметрів як густина, модуль пружності при зсуві, ефективний дипольний момент ланки, табл. 2.

Таблиця 2

Параметри полімерів

Параметри	Полімери		
	ПВХ	ВХВА	ПВА
ϵ' (298 K)	3,05	3,12	3,15
$\text{tg}\delta \cdot 10^3$ (298 K)	15,0	7,1	2,5
$\text{tg}\delta_{\text{max}} \cdot 10^2$	5,1	5,9	6,2
$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	1,38	1,37	1,19
$V_{\text{вв}} \cdot 10^6$, м ³ /моль	28,3	37,3	46,6
$E_{\text{ког}}$, кДж/моль	17,30	22,45	27,60
$\mu_{\text{эф}}$, D	1,65	1,17	0,70
T_c , K	351	326	301
$T_{\text{tg}\delta\text{max}}$, K	372	350	328
$G_a \cdot 10^{-9}$, Н/м ²	1,10	1,07	1,00

Аналіз даних табл. 2 показує, що при такому типі хімічної пластифікації зміна параметрів ПВХ не визначається полярністю макромолекул, енергією когезії ланок, а головним фактором стає густина упакування макромолекул в об'ємі полімеру. Рухома бокова група вінілацетату перешкоджає щільній упакуванню макромолекул, збільшує вільний об'єм у полімері і це є причиною зменшення T_c . Так густина плівки з кополімеру вінілхлориду з вінілацетатом (ВХВА) складає $1,37 \cdot 10^3$ кг/м³ на відміну від плівки ПВХ, густина якої дорівнює $1,38 \cdot 10^3$ кг/м³. Збільшується і ван-дер-ваальсовий об'єм ланки (табл. 2). Додатко-

вим підтвердженням більш пухкої упаковки макромолекул у кополімері та ПВА нижче за температуру склування є значення ϵ' (298 K) та $\text{tg}\delta$ (298 K). Вони показують, що в склоподібному стані полімерів відповідно кількість незв'язаних полярних груп у ВХВА та ПВА більша, ніж у ПВХ, а груп, що беруть участь в релаксаційному процесі і забезпечують внутрішнє тертя, менше. Критерій хімічної пластифікації ПВХ вінілацетатом (кополімер ВХВА) записується у вигляді:

$$\Delta T_c = \text{const} \Delta V_{\text{вв}}$$

Підсумовуючи вищевикладене, можна зробити висновок що хімічної пластифікації жорстколанцюгового хлоровмісного полімеру можна досягти зменшенням кількості атомів хлору в ланці макромолекули, тобто груп однієї хімічної природи, регулярністю їх розташування, навіть, якщо кількість цих груп стає перевищеною, введенням у склад макромолекул ланок іншого хімічного складу, бічні групи в яких мають значний розмір, але орієнтація їх дипольних моментів не залежить від конфігурації основного ланцюга макромолекули.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Нижник В.В., Паскаль Л.П., Лінець Л.П. Особливості хімічної пластифікації аморфних полімерів // Доп. НАН України. – 2002 – № 10. – С.147-151.
2. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. – М.: Высш. шк., 1988. – 312 с.
3. Віддалення аморфних полімерів на основі вінілхлориду в умовах дії електричного поля / В.В. Нижник, Л.С. Тонкопієва, Н.П. Мельник, В.В. Дубровська // Композиц. полім. матер. – 1988. – Т.20. – № 1. – С.69-73.
4. Нижник В.В., Нижник Т.Ю. Фізична хімія полімерів. – К.: Фітосоціоцентр, 2009. – 424 с.
5. D.W. van Krevelen. Properties of Polymers correlations with chemical structure. – Amsterdam–London–New York; Elsevier Pub. Co., 1972. – 413 p.
6. Веселовский П.Ф. Сб. Релаксационные диэлектрические процессы в аморфных высокомолекулярных соединениях и их связь со структурой (межмолекулярной упорядоченностью) полимерного вещества // Релаксационные явления в твердых телах. – М.: Металлургия, 1968. – С.588-591.
7. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. – Л.: Химия, 1986. – 238 с.
8. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов. – М.: Изд-во МГУ, 2010. – 97 с.

Надійшла до редакції 12.12.2012