

УДК 678.664;678.674

*М.Я. Кузьменко ^а, Е.О. Спорягін ^б, О.М. Кузьменко ^а, Т.Г. Філінська ^а, А.О. Філінська ^а***ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ РОЗРАХУНКУ ПОВНОЇ МОЛЬНОЇ ЕНЕРГІЇ КОГЕЗІЇ ДЛЯ ВИБОРУ НАЙБІЛЬШ ЕФЕКТИВНОГО ПЛАСТИФІКАТОРА**^а ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна^б Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, м. Дніпро, Україна

Відомо, що вироби з полярних, кристалізованих, високоміцних полімерів (поліаміди, поліефіри, триацетатцелюлоза, полівінілхлорид тощо) в процесі експлуатації і навіть у разі тривалого зберігання за рахунок зростання в них внутрішніх напружень, обумовлених протіканням процесів кристалізації в часі, втрачають свої початкові властивості, знижують надійність і довговічність при експлуатації. Для зменшення впливу таких процесів на властивості виробів з полімерів до їх складу вводять спеціальні речовини – пластифікатори, підбір яких зазвичай здійснюють емпіричним способом, який не завжди є вдалим. Пропонується величину відношення розрахункової повної мольної об'ємної енергії когезії сполуки (сукупна взаємодія міжатомних і міжмолекулярних сил у складі сполуки) до її молекулярної маси, використовувати як питому масову повну енергію когезії і порівнювати з аналогічним показником для полімеру, що пластифікується. Використання такого підходу дозволяє цілеспрямовано, ще до експериментальної перевірки, оцінити доцільність застосування як пластифікатору (або модифікатору) тієї чи іншої сполуки, олігомеру або полімеру, або ж підійти до розробки структури молекули нової, необхідної сполуки, з включенням до її складу певних груп і зв'язків, з метою подальшого використання як пластифікатору або модифікатору. Крім того, з'являється можливість відслідковувати вплив окремих структурних складових нової сполуки, олігомеру або полімеру, її молекулярної маси, бічних замісників та їх природи на величину питомої масової повної енергії когезії, а також скоротити час на виконання науково-дослідних робіт у даному напрямку та витрати на їх проведення.

Ключові слова: повна мольна об'ємна енергія когезії, питома масова енергія когезії, когезійна взаємодія, пластифікація, модифікація.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-147-2-82-89

Вступ

Роботи науковців сьогодення спрямовані на синтез нових сполук, дослідження їх властивостей, та прикладне використання. Серед них – пластифікатори і модифікатори полімерів, ефективність застосування яких потребує експериментальних досліджень. Відомо, що міжатомні та міжмолекулярні взаємодії в полімерах та низькомолекулярних олігомерах, за своїм характером, не мають принципових відмінностей. Специфічність полімерів полягає в їх довголанцюговій або сітчастій (для зшитих полімерів) будові і в набагато більшій кількості однакових

ланок у кожній макромолекулі. Тому когезійні властивості полімерів визначаються всією сукупністю взаємодій атомів, хімічних зв'язків, груп для ланок чи сегментів макромолекул [1–3].

Хімічний зв'язок є направленим і близькодіючим (відстань між ковалентнозв'язаними атомами не перевищує 1–5 Å). Міжмолекулярні сили тяжіння (сили Ван дер Ваальса) є найбільш універсальними. Вони проявляються у всіх агрегатних станах речовини. Енергія таких зв'язків лежить у межах від кількох десятих часток до кількох ккал/моль. Причому такі сили тяжіння зменшуються обернено пропорційно сьомому

© М.Я. Кузьменко, Е.О. Спорягін О.М. Кузьменко, Т.Г. Філінська, А.О. Філінська, 2023



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

М.Я. Кузьменко, Е.О. Спорягін, О.М. Кузьменко, Т.Г. Філінська, А.О. Філінська

ступеню відстані між взаємодіючими молекулами або зв'язками, або угрупованнями молекулярного ланцюга.

Водневий зв'язок виникає між двома електронегативними атомами через посередництво атома водню, який валентно зв'язаний з одним з електронегативних атомів і одночасно взаємодіє з неподіленою парою електронів іншого. Її енергія перевищує енергію Ван дер Вальсової взаємодії, а сили взаємодії діють на більш коротких відстанях (2,4–3,2 Å).

Тому у полярних полімерах більша величина когезії, що властива їм, і зумовлена одночасним проявом сил різної природи та характеризується більшою величиною взаємодій між макромолекулами, що проявляється як у високих показниках фізико-хімічних характеристик, так і у схильності до формування надмолекулярних утворень, тобто до кристалізації.

Реалізація останнього явища супроводжується усадкою полімеру, що є проявом і зростанням внутрішнього напруження в самій полімерній матриці; призводить до часткового зниження показників міцності виробів з таких полімерів на розрив, стискання, вигин, удар тощо.

Для зниження вказаних негативних наслідків, у тому числі обумовлених процесами кристалізації в полярних полімерах, в них, у процесі виготовлення виробів, вводять спеціальні сполуки – пластифікатори [4–7]. Їх найчастіше вводять у вигляді олігомерних смол або навіть і високомолекулярних сполук.

Розташовуючись на межах надмолекулярних утворень, або проникаючи між макромолекулами усередину їх, пластифікатор частково руйнує фізичні зв'язки між ними. Завдяки цьому створюється можливість впливу як на реологічні (в'язкісні) характеристики полімерів у процесі формування на їх основі композиційних матеріалів (у лакофарбовій промисловості, виробництві плівкових матеріалів, волокон та ін.), так і на фізико-механічні властивості самих матеріалів (тобто можливість здійснювати їх модифікацію).

Для ефективного підбору сполук, як пластифікаторів, щоразу доводиться виконувати величезний обсяг експериментальної роботи, яка часто не гарантує досягнення оптимального позитивного результату.

У статті пропонується замість широко застосовуваного експериментального підходу в пошуках пластифікатора, використовувати розрахунковий метод. На прикладі полівінілхлориду та промислово виготовлюваних і використовуваних для цих цілей складних олігоестерів порівнюємо отримані розрахунковим шляхом значення повної мольної об'ємної енергії когезії самого полімеру та трьох різних естерних пластифікаторів.

Для кожної конкретної сполуки відомим методом розраховували величину повної мольної об'ємної енергії когезії. Однак, отримані показники створюють складнощі в порівнянні та трактуванні величини повної мольної об'ємної енергії когезії як при виборі пластифікатора (олігомера або полімера), так і при виборі модифікатора.

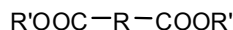
Складнощі зумовлені тим, що отримана розрахункова величина повної мольної об'ємної енергії когезії, значною мірою, залежить від молекулярної маси сполуки, обраної як пластифікатор. Навіть, наприклад, для поліетилену, вибраного як пластифікатор, що складається з n малополярних $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ ланок, але набагато більшої молекулярної масі, величина повної мольної об'ємної енергії когезії може перевищувати величину повної мольної об'ємної енергії когезії полярного полімеру, який підлягає процесу пластифікації. Тому здійснити в даному випадку однозначний адекватний висновок неможливо.

Тому, нами запропоновано використовувати величину, що є відношенням повної мольної об'ємної енергії когезії сполуки до її молекулярної маси і назвати цю величину – питома масова енергія когезії (ПМЕК). Порівнюючи такі розрахункові величини ПМЕК для передбачуваної як пластифікатор сполуки і для матриці – полімеру, що підлягає пластифікації, ми отримуємо чітку картину про те, чи обрана нами як пластифікатор сполука буде в майбутньому композиційному полімерному матеріалі виконувати функцію пластифікатора (якщо його $\text{ПМЕК} \leq \text{ПМЕК}$ матричного полімеру), чи функцію модифікатора (якщо його $\text{ПМЕК} > \text{ПМЕК}$ матричного полімеру).

Результати та обговорення
Розрахунок значень повної мольної об'ємної енергії когезії для ряду сполук, що розглядається, здійснювали з використанням значень величин повної мольної об'ємної енергії когезії груп і зв'язків.

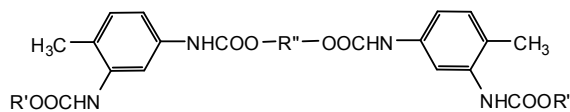
Для пояснення та обґрунтування запропонованого методу як пластифікатори використовували наступні ряди олігомерних сполук:

– складні олігоестерів, що виготовляються в промисловому масштабі, загальної формули:



де R – залишок аліфатичної або ароматичної дикарбонової кислоти або ангідриду кислоти ряду C_4-C_8 ; R' – залишок аліфатичного спирту нормальної будови ряду C_4-C_8 ;

– синтезовані в лабораторних умовах олігоуретани загальної формули:



де R' – залишок аліфатичного спирту нормальної будови ряду C_4-C_{11} ; R'' – залишок аліфатичного діолу (індивідуального або олігомерного) з молекулярною масою від 90 до 1000 од.

Як полярний полімер, який підлягає пластифікації, використовували полівінілхлорид (ПВХ) формули $(-CH_2-CHCl-)_n$.

Структурні формули вищеперелічених сполук та отримані для них розрахункові значення повної мольної об'ємної енергії когезії, а також питомої масової енергії когезії наведені в таблиці.

Аналіз отриманих обчислених даних показує, що у ряду складноестерних пластифікаторів (сполуки 1–3, таблиця), за рахунок присутності в їх структурі поляризованих естерних зв'язків повна мольна об'ємна енергія когезії зростає з 72,40 кДж/моль для дибутілфталату (сполука 1, таблиця) до 90,70 кДж/моль для діоктиладипінату (сполука 2, таблиця) та до 101,30 кДж/моль для діоктилсебацінату (сполука 3, таблиця). Тобто, зростає синхронно із збільшенням молекулярної маси сполуки. Причому з двох останніх сполук (сполуки 2 і 3, таблиця) величина повної мольної об'ємної енергії когезії у діоктилсебацінату на 10,60 кДж/моль вище, ніж у діоктиладипінату. Логічно було б як пластифікатор використовувати сполуку з найменшою величиною повної мольної об'ємної енергії когезії (сполуки 1 і 2, таблиця), а як модифікатор – сполуку 3.

Однак мала молекулярна маса дибутілфталату не гарантує тривалу стабільну експлуатацію матеріалів або виробів з його використанням, що обумовлено підвищеною схильністю дибутілфталату мігрувати в процесі експлуатації з композиційного матеріалу виробу, особливо за підвищених температурах, і супроводжується це зростанням крихкості останнього.

Хоча значення величини повної мольної об'ємної енергії когезії для діоктилсебацінату

(сполука 3, таблиця) вище, але і значно вища його собівартість. І цей останній фактор свідчить на користь широкого використання як пластифікатору діоктиладипінату (сполука 2, таблиця).

Якщо в структуру пластифікатору ввести замість естерних більш поляризовані зв'язки, наприклад, уретанові, величина розрахункової повної мольної об'ємної енергії когезії зростає (порівнюючи сполуки 3 і 4, таблиця). Уретанові групи здатні реалізовувати в полімерній матриці густу сітку різних за силою фізичних взаємодій, наприклад, у разі зміни молекулярної маси спирту, від 252,40 кДж/моль для сполуки 10, таблиця, у якої $(-R')$ – залишок гексилового спирту до 291,40 кДж/моль для сполуки 7, таблиця, у якої $(-R')$ – залишок октилового спирту, а потім спостерігається падіння цього показника до величини 285,60 кДж/моль для сполуки 11, таблиця, у якої $(-R')$ – залишок ундецилового спирту, відповідно.


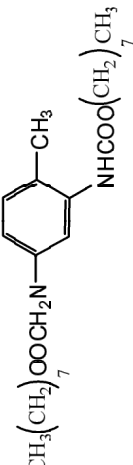
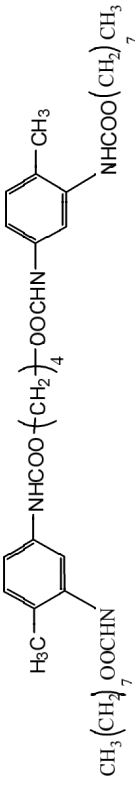
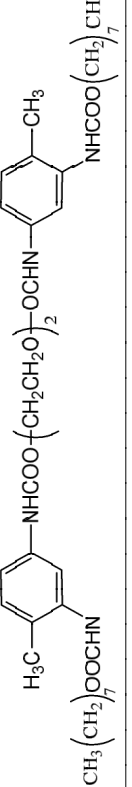
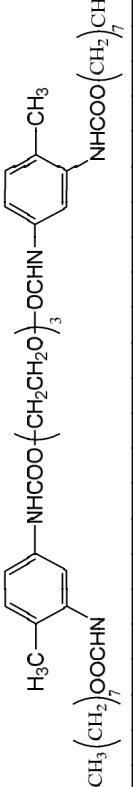
При заміні в структурі олігоуретанів індивідуальних діолів на олігомерні іншої природи (на поліоксипропіленгліколі різної молекулярної маси) з більш поляризованим простим естерним зв'язком у структурі (сполуки 12, 13, 14 у порівнянні зі сполукою 7, таблиця) величина показника повної мольної об'ємної енергії когезії зростає і становить 310,37 кДж/моль, 347,27 кДж/моль, 509,60, відповідно, проти 291,40 кДж/моль для сполуки 7.

Для полівінілхлориду, що підлягає пластифікації, повна мольна об'ємна енергія когезії становить 12,8 кДж/моль, за молекулярної маси ланки 62,52. Враховуючи, що найменша молекулярна маса полівінілхлориду, наприклад одержуваного суспензійним способом, становить не менше 25000–30000 од., кількість ланок в такому полімері буде $25000/62,52=399,87$ ланок, а повна об'ємна енергія когезії становитиме $399,87 \cdot 12,8=5118,34$ кДж/моль.

Отже, у всіх випадках, використовувані як олігоестери так і олігоуретани, мають повну мольну об'ємну енергію когезії набагато меншу за цей показник для полімеру (ПВХ, який підлягає пластифікації) і в усіх випадках можуть виступати тільки як пластифікатор.

Разом з тим, отримані безпосередньо розрахунком величини повної мольної об'ємної енергії когезії для ряду сполук, що розглядається, не дають наочної картини впливу розглянутих факторів на когезійні взаємодії в пластифікованому ними полімері, оскільки їх величина дуже сильно залежить від молекулярної маси самого олігомеру.

Мольні і питомі розрахункові величини повної енергії когезії досліджуваних олігомерів і ПВХ

№ з/п	Структурна формула	Мол. маса (розрахована)	Мас.% складно-ефірних груп	Мас. % уретанових груп	Повна мольна об'ємна енергія когезії, кДж/моль	Питома енергія когезії, кДж/г	Питома енергія когезії ПВХ, кДж/г
1	2	3	4	5	6	7	8
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}$  $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	278,10	31,64	–	72,40	0,260	–
2	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	370,20	23,77	–	90,70	0,245	–
3	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	426,20	20,65	–	101,30	0,240	–
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OOCCH}_2\text{N}$  $\text{NHCOO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	434,25	–	27,17	158,60	0,353	–
5		698,38	–	33,80	255,60	0,366	–
6		714,38	–	33,04	264,00	0,369	–
7		758,40	–	31,12	291,40	0,384	–

Using the method of calculating the total molar energy of cohesion to choose the most effective plasticizer

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8
8	<p> $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OOCNH}$ H_3C $\text{NHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4$ $\text{NHCOO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ </p>	802,40	–	29,42	289,60	0,361	–
9	<p> $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OOCNH}$ H_3C $\text{NHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ $\text{NHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ </p>	646,32	–	36,52	250,80	0,388	–
10	<p> $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OOCNH}$ H_3C $\text{NHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ $\text{NHCOO}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ </p>	702,36	–	33,60	262,40	0,373	–
11	<p> $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{OOCNH}$ H_3C $\text{NHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ $\text{NHCOO}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ </p>	814,44	–	28,98	285,60	0,351	–
12	<p> $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OOCNH}$ H_3C $\text{NHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ $\text{NHCOO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ </p>	872,14	–	27,06	310,37	0,355	–
13	<p> $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OOCNH}$ H_3C $\text{NHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ $\text{NHCOO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ </p>	1008,34	–	23,41	347,27	0,344	–
14	<p> $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OOCNH}$ H_3C $\text{NHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ $\text{NHCOO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ </p>	1608,34	–	14,68	509,60	0,317	–
15	<p> $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OOCNH}$ H_3C $\text{NHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ $\text{NHCOO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ </p>	62,52*	–	–	12,8*	–	0,13*
16	<p> $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OOCNH}$ H_3C $\text{NHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ $\text{NHCOO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ </p>	25000	–	–	3264,60	–	0,13

* – Примітка: Наведені показники для ПВХ розраховані для елементарної ланки.

Хоча висока молекулярна маса використаного як пластифікатор олігомеру, це гарантія його малої міграції з композиційного полімерного матеріалу або повної її відсутності, все ж оперувати наведеними показниками повної мольної об'ємної енергії когезії підчас вибору конкретного пластифікатора дуже незручно і некоректно (дуже велика різниця в молекулярній масі, що припадає на кожну молекулу використаного олігомерного пластифікатора у порівнянні з молекулярною масою полімерної матриці).

На наш погляд, більш об'єктивним показником, за впливом змінних факторів на властивості пластифікованого полімерного матеріалу, буде показник «питомої повної мольної енергії когезії», що припадає на 1 грам маси використаного пластифікатора (олігомерного або полімерного), який обчислюється діленням величини повної мольної об'ємної енергії когезії сполуки на величину його розрахункової молекулярної маси і виражається в кДж/г (таблиця).

У цьому випадку спостерігаємо дещо іншу картину, а саме:

– практично всі (в аналізованих рядах) сполуки мають більш високе значення питомої величини повної масової енергії когезії у порівнянні з аналогічним показником для ПВХ, і, крім функції пластифікації полярного полімеру, будуть одночасно забезпечувати ще й модифікацію його властивостей у бік підвищення фізико-механічних характеристик, особливо на першій стадії, що стосується пластифікації надмолекулярних структур;

– якщо порівнювати питомі величини повної масової енергії когезії для сполук 2 і 1 (таблиця), то її величина для сполуки 1 на 0,15 кДж/г вище, ніж для сполуки 2, що може бути обумовлено наявністю в структурі сполуки 1 додатково ще й полярного, електронно-акцепторного феніленового радикалу;

– якщо порівнювати питомі величини повної масової енергії когезії для сполук 2 і 3 (таблиця), то, незважаючи на більш високе значення абсолютної величини повної мольної об'ємної енергії когезії для сполуки 3 (101,3 кДж/моль), у порівнянні зі значенням аналогічного показника для сполуки 2 (90,7 кДж/моль), його значення питомої величини повної масової енергії когезії нижче і становить 0,24 кДж/г порівняно з 0,245 кДж/г для сполуки 2.

Такий факт дає підставу додатково підтвердити раніше зроблений висновок, що для низки олігомерів (1–3, таблиця), який розглядається, зі збільшенням довжини аліфатичного радикала

дикислотної складової в структурі естерного олігомеру, величина питомої масової повної енергії когезії знижується. При цьому такі сполуки більшою мірою виконуватимуть функції пластифікації та меншою мірою впливатимуть на модифікацію (підвищення фізико-механічних характеристик).

Аналогічна закономірність спостерігається і підчас використання як пластифікатора низці олігоуретанів (4–15, таблиця), що розглядається.

Найбільша величина значень питомої повної масової енергії когезії характерна для олігоуретанів 6 і 7 (таблиця), в яких у структурі як радикал ($-R''-$), використані залишки індивідуальних діолів (три-і тетраетиленгліколю). Їх величини питомої повної масової енергії когезії складають 0,369 кДж/г та 0,384 кДж/г, відповідно.

Як збільшення, так і зменшення довжини радикала ($-R''-$), в порівнянні з оптимальним значенням, приводить до зниження величини показника питомої повної масової енергії когезії.

Така ж залежність величини показника питомої повної масової енергії когезії спостерігається і у разі зміни довжини спиртового залишку ($R'-$) у структурі використаного ряду олігоуретанів. Найбільше значення величини показника питомої повної масової енергії когезії отримано у тому випадку, коли як ($R'-$) використаний залишок октилового спирту (сполука 7, таблиця) і вона становить 0,384 кДж/г.

Висновки

Результати виконаних розрахунків показують, що:

– для здійснення пластифікації полярного полімеру, наприклад, з метою зниження його температурного переходу у в'язко-текучий стан до рівня нижче температури деструкції полімеру (для полівінілхлориду, ароматичних поліамідів та ін.), як пластифікатор необхідно вибирати сполуки з найменшою величиною питомої повної масової енергії когезії. Така ж рекомендація цілком справедлива і у разі виготовлення пластизолів на основі ПВХ;

– для здійснення пластифікації полярного полімеру з метою підвищення його відносного подовження та еластичності, а також збереження на максимальному рівні інших фізико-механічних показників, як пластифікатор необхідно вибирати сполуки з найбільшою величиною питомої повної масової енергії когезії;

– з'являється можливість використовувати

отримані дані за розрахунками величини питомої повної масової енергії когезії для вибору пластифікаторів або модифікаторів для інших видів полярних полімерів (тобто можна створити банк даних за величинами питомої повної масової енергії когезії для будь-яких сполук, які використовують як пластифікатори);

– відкривається шлях для цільового конструювання молекул майбутніх олігомерних сполук з оптимальною структурою та пластифікуючими властивостями.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Van Krevelen D.W., Nijenhuis T.K. Cohesive properties and solubility // Properties of polymers (fourth edition). – 2009. – P.189-227.*

2. *Properties of epoxy-thiokol materials based on the products of the preliminary reaction of thioetherification / Sukhyi K.M., Belyanovskaya E.A., Nosova A.N., Sukhyi M.K., Kryshen V.P., Huang Y., Kocherhin Yu., Hryhorenko T. // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2021. – No. 3. – P.128-136.*

3. *Azabrendanes. I. Synthesis, structure and spectral parameters of N-(arylsulfonyl)-exo-2-hydroxy-4-azatricyclo[4.2.1.0^{3,7}]nonanes / Kasyan L.I., Sereda S.V., Potekhin K.A., Kasyan A.O. // Heteroat. Chem. – 1997. – Vol.8. – No. 2. – P.177-184.*

4. *Modification of triacetate cellulose polymer compositions by oligodiurethandiols / Kuzmenko M.Ya., Shapka V.Kh., Kuzmenko O.M., Zhylicheva A.O., Filinska T.G. // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2022. – No. 4. – P.40-48.*

5. *Properties of composite materials based on epoxy resin modified with dibutyltin dibromide / Sukhyi K.M., Belyanovskaya E.A., Nosova A.N., Sukhyi M.K., Huang Y., Kocherhin Yu., Hryhorenko T. // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2021. – Vol.4. – P.118-125.*

6. *Производные трис[три(бутоксид)титанокси]борана и полиэфирсодержащего спирта в качестве пластификаторов триацетатцеллюлозных композиций / Кузьменко С.М., Шапка В.Х., Сухой К.М., Шаповал Д.С., Бублик О.В. // Полим. журн. – 2020. – № 42. – С.44-51.*

7. *Модификация триацетатцеллюлозных плёнок продуктами переэтерификации трис [три(бутоксид)титанокси]-борана стеариновой кислотой / Кузьменко С.Н., Шапка В.Х., Кузьменко Н.Я., Баришполь А.Ю. // Полим. журн. – 2019. – № 41. – С.50-57.*

Надійшла до редакції 04.01.2023

USING THE METHOD OF CALCULATING THE TOTAL MOLAR ENERGY OF COHESION TO CHOOSE THE MOST EFFECTIVE PLASTICIZER

M.Ya. Kuzmenko^a, E.O. Sporyagin^b, O.M. Kuzmenko^a, T.G. Filinska^{a,}, A.O. Filinska^a*

^a *Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine*

^b *Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, Ukraine*

* *e-mail: filinska@ukr.net*

It is known that products made of polar, crystallized, and high-strength polymers (polyamides, polyesters, cellulose triacetate, polyvinyl chloride, etc.) lose their initial properties that reduce reliability and durability in the process of operation and even during long-term storage due to the increase in internal stresses in them caused by crystallization processes over time. To reduce the impact of such processes on the properties of polymer products, special substances are introduced into their composition, plasticizers, the selection of which is usually carried out empirically, which is not always successful. We proposed in this study to use the ratio of the calculated total molar volumetric energy of cohesion of the compound (the cumulative interaction of interatomic and intermolecular forces in the composition of the compound) to its molecular weight as the specific mass total energy of cohesion, which can be compared with a similar indicator for a plasticizing polymer. The use of such an approach makes it possible to purposefully, even before experimental verification, evaluate the suitability of using this or that compound, oligomer, or polymer as a plasticizer (or modifier), or develop a molecular structure of a new, necessary compound with the inclusion of certain groups in its composition for the purpose of further use as a plasticizer or modifier. In addition, there is an opportunity to monitor the influence of individual structural components of a new compound, oligomer or polymer, its molecular weight, side substituents and their nature on the value of the specific mass total energy of cohesion, as well as to reduce the time for performing research works in this direction and expenses for their implementation.

Keywords: total molar volume energy of cohesion; specific mass energy of cohesion; cohesive interaction; plasticization; modification.

REFERENCES

1. *Van Krevelen DW, Nijenhuis KT. Chapter 7 - Cohesive properties and solubility. In: Properties of polymers (fourth edition). Elsevier; 2009. p. 189-227. doi: 10.1016/B978-0-08-054819-7.00007-8.*

2. *Sukhyi KM, Belyanovskaya EA, Nosova AN, Sukhyi MK, Kryshen VP, Huang Y, et al. Properties of epoxy-thiokol materials based on the products of the preliminary reaction of thioetherification. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. 2021; (3): 128-136. doi: 10.32434/0321-4095-2021-136-3-128-136.*

3. *Kasyan LI, Sereda SV, Potekhin KA, Kasyan AO. Azabrendanes. I. Synthesis, structure and spectral parameters of N-(arylsulfonyl)-exo-2-hydroxy-4-azatricyclo[4.2.1.0^{3,7}]nonanes. Heteroat Chem. 1997; 8: 177-184. doi: 10.1002/(SICI)1098-1071(1997)8:2<177::AID-HC10>3.0.CO;2-O.*

4. *Kuzmenko MYa, Shapka VKh, Kuzmenko OM, Zhylicheva AO, Filinska TG. Modification of triacetate cellulose polymer compositions by oligodiurethandiols. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. 2022; (4): 40-48. doi: 10.32434/0321-4095-2022-143-4-40-48.*

5. Sukhyy KM, Belyanovskaya EA, Nosova AN, Sukhyy MK, Huang Y, Kochergin Yu, et al. Properties of composite materials based on epoxy resin modified with dibutyltin dibromide. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021; (4): 118-125. doi: 10.32434/0321-4095-2021-137-4-118-125.

6. Kyzmenko SN, Shapka VKh, Sukhoy KM, Shapoval DS, Bublik OV. Proizvodnye tris[try(butoxy)titanoxy]borana i poliftorsoderzhashego spirta v kachestve plastifikatorov triatsetatsellyuloznykh kompozitsiy [Derivatives of tris[tri(butoxy)titanoxi]borane and polyfluorinecontaining alcohol as plasticizers of the cellulose threeacetate compositions]. *Polym J*. 2020; 42: 44-51. (*in Russian*).

7. Kuzmenko SN, Shapka VKh, Kuzmenko NYa, Barishpol AU. Modifikatsiya triatsetatsellyuloznykh plynok produktami pereeterifikatsii tris[tri(butoksi)titanoksi]borana stearinovoy kislotoy [Modification of cellulose triacetate films by transesterification products of tris[tri(butoxy)titanoxy]borane with stearic acid]. *Polym J*. 2019; 41: 50-57. (*in Russian*).