ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XI 1969 № 12

УДК 678.01:53:678.743

СКОРОСТЬ УЛЬТРАЗВУКА В ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ, ПЛАСТИФИЦИРОВАННОМ ДИАЛКИЛФТАЛАТАМИ, ЕГО ПЛОТНОСТЬ И СЖИМАЕМОСТЬ

Н. В. Карякин, И. Б. Рабинович, В. А. Ульянов

Одной из наиболее чувствительных характеристик жесткости полимерного каркаса является его сжимаемость (β). В частности, нет сомнений в том, что графики $\beta - T$ должны четко выявлять переход из стеклообразного в высокоэластичное состояние и количественно характеризовать уменьшение жесткости в одном и рост эластичности в другом состоянии в процессе повышения температуры. Однако до сих пор изучена сжимаемость лишь нескольких полимеров [1—10]. Наиболее подробной из соответствующих работ является [1], в которой по скорости звука и плотности исследована сжимаемость сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой.

В настоящей работе тот же метод применен к поливинилхлориду (ПВХ), пластифицированному диметил-(ДМФ), диэтил-(ДЭФ), дибутил-(ДБФ) и диоктилфталатом (ДОФ). Измерена скорость ультразвука (V) в этих полимерных системах и их плотность (ρ) в зависимости от концентрации пластификатора в области $-70 - +100°$.

ПВХ, полученный суспензионной полимеризацией, имел константу Фикентчера $k_Ф = 75$, плотность $\rho = 1{,}3916$ *г/см*³ (при 20°) и температуру разложения 152°. Эфиры фталевой кислоты (ДМФ, ДЭФ, ДБФ и ДОФ), которые использовали в качестве пластификаторов для ПВХ, очищали химически и разгоняли на фракционной колонке при пониженном давлении. Значения ρ, V, β и n_D^{20} полученных образцов эфиров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства чистых пластификаторов *

Вещество	ρ_4^{20}, *г/см*³	V^{20}, *м/сек*	$\beta^{20}_{ад} \cdot 10^{11}$ *см²/дин*	n_D^{20}
Диметилфталат	1,1898	1480	3,83	1,5158
Диэтилфталат	1,1184	1440	4,31	1,5019
Дибутилфталат	1,0466	1428	4,69	1,4928
Диоктилфталат	0,9838	1424	5,01	1,4868

* V — скорость звука, $\beta_{ад}$ — адиабатическая сжимаемость.

Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания с точностью 0,1% [11]. Применяли формулу

$$\rho = \frac{P_в \cdot \rho_ж}{P_в - P_ж}, \qquad (1)$$

где $\rho_ж$ — плотность используемой жидкости, $P_в$ и $P_ж$ — вес образца полимера в воздухе и в жидкости при данной температуре соответственно. Для определения ρ в интервале $-70 - +20°$ в качестве гидростатической жидкости использовали *н*-пентан квалификации х.ч.; в интервале 20—50° — бидистиллированную воду, а в интервале 50—100° — этиленгликоль, плотность которого изучена авторами. Для предохранения от набухания в жидкости образцы полимеров с поверхности покрывали тонким слоем цапон-лака и высушивали до постоянного веса. Контрольные опыты показали,

что это могло внести ошибку в ρ около 0,01%.

Относительные изменения скорости ультразвука (V) с ростом температуры измеряли по специальному варианту фазового метода, описанного в [1], с точностью 0,2%. Кроме того, для расчета соответствующих абсолютных величин V непосредственно измеряли их значения при начальной температуре 20° импульсным методом с точностью 1% [1]. Частота применявшегося ультразвука во всех случаях была 10^6 *гц*. Адиабатическую сжимаемость $\beta_{ад}$ рассчитывали по формуле

$$\beta_{ад} = 1 / V^2\rho \qquad (2)$$

с точностью ~0,5%.

Результаты измерений скорости звука и расчета сжимаемости приведены в табл. 2 и 3. Из этих данных и формулы (1) могут быть найдены экспе-

Таблица 2

Скорость ультразвука (V) в ПВХ, пластифицированном ДМФ, ДЭФ, ДБФ или ДОФ

T, °К	Вес. (мол.) % ДМФ	V, *м/сек*	Вес. (мол.) % ДЭФ	V, *м/сек*	Вес. (мол.) % ДБФ	V, *м/сек*	Вес. (мол.) % ДОФ	V, *м/сек*
200	0	2630	10(3,0)	2560	7(1,7)	2520	10(1,7)	2616
	10(3,5)	2628	15(4,7)	2553	10(2,4)	2587	15(2,8)	2608
	15(5,4)	2618	20(6,6)	2530	15(3,8)	2567	20(3,8)	2538
	20(7,5)	2578	30(10,8)	2518	20(5,3)	2554	50(13,8)	2464
250	0	2547	10(3,0)	2472	7(1,7)	2480	10(1,7)	2504
	10(3,5)	2528	15(4,7)	2466	10(2,4)	2468	15(2,8)	2488
	15(5,4)	2524	20(6,6)	2437	15(3,8)	2457	20(3,8)	2426
	20(7,5)	2504	30(10,8)	2406	20(5,3)	2446	50(13,8)	2007
300	0	2376	10(3,0)	2325	7(1,7)	2314	10(1,7)	2282
	10(3,5)	2360	15(4,7)	2228	10(2,4)	2304	15(2,8)	2252
	15(5,4)	2330	20(6,6)	2192	15(3,8)	2274	20(3,8)	2126
	20(7,5)	2265	30(10,8)	1896	20(5,3)	2195	50(13,8)	1492
350	0	2056	10(3,0)	1768	7(1,7)	1977	10(1,7)	1755
	10(3,5)	1790	15(4,7)	1667	10(2,4)	1837	15(2,8)	1638
	15(5,4)	1613	20(6,6)	1505	15(3,8)	1633	20(3,8)	1485
	20(7,5)	1472	30(10,8)	1263	20(5,3)	—	50(13,8)	1251

Таблица 3

Адиабатическая сжимаемость (β) ПВХ, пластифицированного ДМФ, ДЭФ, ДБФ или ДОФ

T, °К	Вес. (мол.) % ДМФ	$\beta \cdot 10^{11}$, *см²/дин*	Вес. (мол.) % ДЭФ	$\beta \cdot 10^{11}$, *см²/дин*	Вес. (мол.) % ДБФ	$\beta \cdot 10^{11}$, *см²/дин*	Вес. (мол.) % ДОФ	$\beta \cdot 10^{11}$, *см²/дин*
200	0	1,030	10(3,0)	1,085	7(1,7)	1,035	10(1,7)	1,050
	10(3,5)	1,025	15(4,7)	1,100	10(2,4)	1,065	15(2,8)	1,070
	15(5,4)	1,035	20(6,6)	1,135	15(3,8)	1,095	20(3,8)	1,150
	20(7,5)	1,075	30(10,8)	1,155	20(5,3)	1,120	50(13,8)	1,340
250	0	1,120	10(3,0)	1,180	7(1,7)	1,170	10(1,7)	1,160
	10(3,5)	1,120	15(4,7)	1,195	10(2,4)	1,190	15(2,8)	1,195
	15(5,4)	1,130	20(6,6)	1,240	15(3,8)	1,215	20(3,8)	1,280
	20(7,5)	1,150	30(10,8)	1,285	20(5,3)	1,240	50(13,8)	2,080
300	0	1,275	10(3,0)	1,350	7(1,7)	1,365	10(1,7)	1,420
	10(3,5)	1,300	15(4,7)	1,405	10(2,4)	1,385	15(2,8)	1,485
	15(5,4)	1,340	20(6,6)	1,560	15(3,8)	1,435	20(3,8)	1,715
	20(7,5)	1,425	30(10,8)	2,130	20(5,3)	1,570	50(13,8)	3,910
350	0	1,715	10(3,0)	2,390	7(1,7)	1,910	10(1,7)	2,460
	10(3,5)	2,310	15(4,7)	2,725	10(2,4)	2,230	15(2,8)	2,885
	15(5,4)	2,870	20(6,6)	3,400	15(3,8)	2,865	20(3,8)	3,585
	20(7,5)	3,475	30(10,8)	4,950	20(5,3)	—	50(13,8)	5,795

риментальные значения плотности. На рис. 1 для примера приведены графики температурной зависимости плотности, скорости звука и сжимаемости для одной из изученных систем (ПВХ — ДОФ). На рис. 2 приведены изотермы свойство — состав той же системы для двух температур: одной в области стеклообразного состояния (200° К), другой — высокоэластического состояния (360° К).

Обращает на себя внимание большое различие изученных свойств для двух состояний системы (рис. 2). Как и следовало ожидать, скорость звука и сжимаемость системы в стеклообразном состоянии находятся в области значений этих свойств для твердых веществ, а скорость звука и сжимаемость системы в высокоэластическом состоянии имеют значения, характерные для жидких систем. Этим обусловлено довольно четкое проявление стеклования (T_c) на всех графиках свойство — состав (рис. 1).

Значения T_c двух изученных систем (ПВХ — ДМФ и ПВХ — ДОФ) в зависимости от содержания пластификатора, соответствующие изломам графиков свойство — состав, приведены в табл. 4. Во всех случаях все три свойства дают ре-

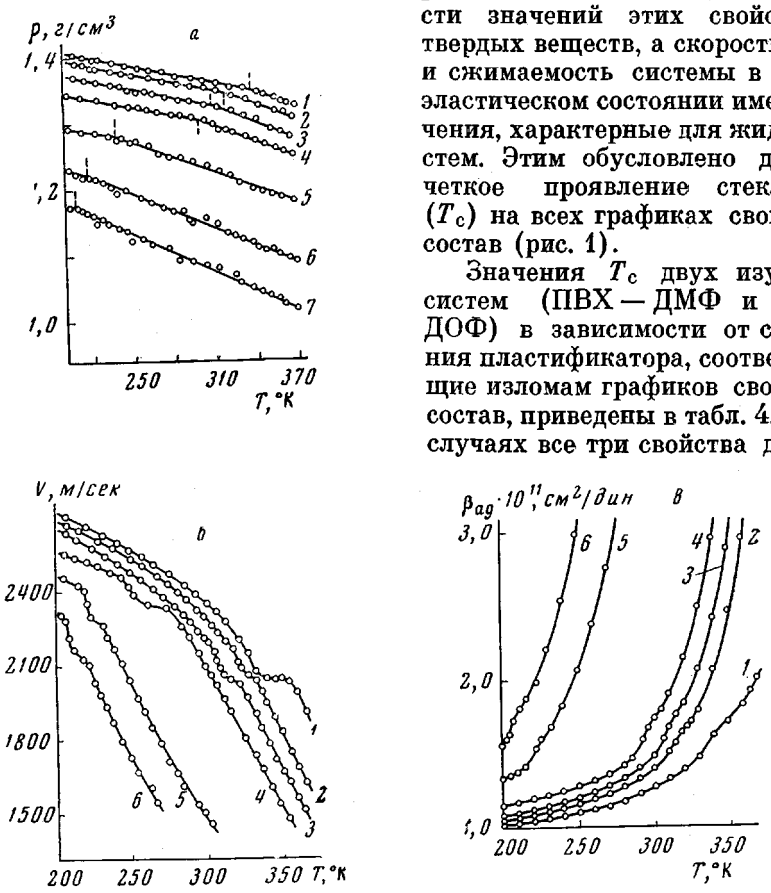

Рис. 1. Политермы плотности (*а*), скорости ультразвука (*б*) и адиабатической сжимаемости (*в*) для системы ПВХ — ДОФ:

а: *1* — 0,8; *2* — 1,7; *3* — 2,8; *4* — 3,8; *5* — 7,3; *6* — 13,8; *7* — 27,2 мол.% ДОФ; *б*, *в*: *1* — 0; *2* — 1,7; *3* — 2,8; *4* — 3,8; *5* — 13,8; *6* — 27,2 мол.% ДОФ

зультаты, различающиеся только на несколько градусов. Как видно из этой же таблицы, при небольшом содержании пластификатора эти значения T_c с точностью в несколько градусов совпадают также со значениями той же величины, найденными по температурной зависимости теплоемкости. При содержании пластификатора больше 20 вес.% различия значений T_c, найденных по плотности, скорости звука или сжимаемости, с одной стороны, и по температурной зависимости теплоемкости, с другой, составляют 5—10° *. Так как при наличии соответствующей аппаратуры измерение темпе-

* Авторы считают, что кривые температурной зависимости теплоемкости, полученные калориметрическим путем, по сравнению с другими методами дают наиболее точные сведения о температурной области существенного изменения характера теплового движения в полимере [12].

Таблица 4

Температура стеклования ПВХ, пластифицированного диметил- и диоктилфталатом, °К *

Вес. (мол.) % эфира	$\rho = f(T)$	$V = f(T)$	$\beta_{ад} = f(T)$	$C_p = f(T)$	Вес. (мол.) % эфира	$\rho = f(T)$	$V = f(T)$	$\beta_{ад} = f(T)$	$C_p = f(T)$
	ДМФ					ДОФ			
0	344	345	345	—	10(1,7)	318	317	317	318
10(3,5)	318	316	317	319	15(2,8)	306	305	305	307
15(5,4)	304	305	303	305	20(3,8)	291	293	292	291
20(7,5)	—	285	285	290	50(13,8)	223	218	219	216
50(24,4)	245	241	240	225	70(27,2)	207	206	205	198

* ρ — плотность; V — скорость звука; ад — адиабатическая сжимаемость; C_p — теплоемкость при постоянном давлении.

ратурной зависимости ультразвука удобно, можно рекомендовать этот метод для определения температуры стеклования полимерных систем.

Из рис. 2 видно, что в области стеклообразных систем плотность и скорость звука проявляют значительные положительные отклонения, а сжимаемость — отрицательные отклонения от аддитивных прямых, рассчитанных по формуле: $X = P_1X_1 + P_2X_2$, где X — свойство, P — вес.%, индексы 1 и 2 обозначают компоненты. Для высокоэластического состояния наблюдаются противоположные отклонения — значительное уменьшение плотности и скорости звука и увеличение сжимаемости по сравнению с аддитивными прямыми.

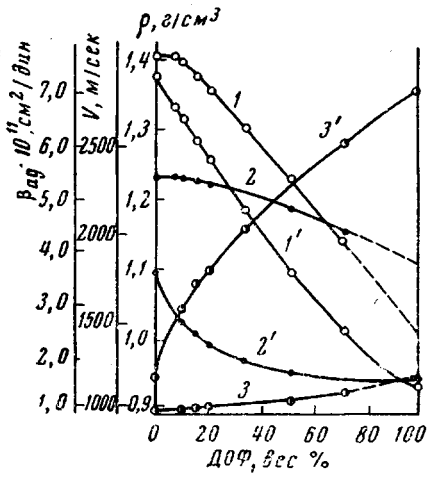

Рис. 2. Изотермы плотности (ρ), скорости ультразвука (V) и адиабатической сжимаемости ($\beta_{ад}$) системы ПВХ—ДОФ:

1, 1' — ρ, *2, 2'* — V, *3, 3'* — β; *1, 2, 3* — 200° К; *1', 2', 3'* — 360° К

Эти интересные факты, по-видимому, означают, что в стеклообразном состоянии системы полимер — пластификатор происходит ее уплотнение по сравнению с мыслимой макроскопической механической смесью за счет сольватации пластификатором полимерных цепей и заполнения им пустот полимерной структуры. В высокоэластическом состоянии полимера сольватация цепей, вероятно, несколько слабее, чем в стеклообразном. Тем не менее, по-видимому, вследствие увеличения интенсивности теплового движения в системе при расстекловывании выше T_c пластификатор вызывает большее относительное ослабление взаимодействия цепей (уменьшение плотности и жесткости цепного каркаса), чем при температурах ниже T_c.

Выводы

1. Изучена плотность ρ, скорость ультразвука V и адиабатическая сжимаемость $\beta_{ад}$ систем поливинилхлорид — пластификатор, где пластификатор — диметил-, диэтил-, дибутил- или диоктилфталаты, в области концентраций пластификатора от 0 до 100%, при температурах от 200 до 360° К.

2. Показано, что на графиках $X = f(T)$, где X — ρ, V, $\beta_{ад}$, четко проявляется расстекловывание системы, и изучение плотности или скорости звука может быть использовано как метод определения температуры стеклования.

3. Обнаружены значительные положительные отклонения кривых плотность — состав и скорость звука — состав и отрицательные отклонения кривых сжимаемость — состав от соответствующих аддитивных прямых для стеклообразных систем. Для высокоэластического состояния наблюдаются противоположные отклонения. Это означает, что в системах поливинилхлорид — диалкилфталат относительное ослабление межцепного взаимодействия (плотности и жесткости полимерной системы), вызываемое пластификатором, в высокоэластическом состоянии сильнее, чем в стеклообразном.

Горьковский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
20 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Павлинов, И. Б. Рабинович, В. З. Погорелко, А. В. Рябов, Высокомолек. соед., A10, 1270, 1968.
2. T. F. Protzman, J. Appl. Phys., 20, 627, 1949.
3. M. Krishnamurthi, G. Sasty, Nature, 174, 132, 1954.
4. Y. Wada, J. Appl. Phys. Japan, 24, 159, 1955.
5. Y. Wada, K. Yamamoto, J. Phys. Soc. Japan, 11, 887, 1956.
6. J. L. Melchor, A. A. Petrauskas, Industr. and Engng Chem., 44, 716, 1952.
7. S. V. Subrahmanyam, J. Chem. Phys., 22, 1562, 1954.
8. W. Brandt, J. Chem. Phys., 26, 262, 1957.
9. М. М. Мартынюк, В. К. Семенченко, Коллоидн. ж., 26, 83, 1964.
10. H. Tautz, L. Strobel, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 202, 33, 1965.
11. A. Keller, G. R. Lester, L. B. Morgan, Phyl. Trans. Roy. Soc., A274, 1, 1954.
12. Л. И. Павлинов, И. Б. Рабинович, Н. А. Окладнов, С. А. Аржаков, Высокомолек. соед., A9, 483, 1967.

ULTRASONIC VELOCITY IN POLYVINYLCHLORIDE PLASTICIZED WITH DIALKYLPHTALATES, DENSITY AND COMPRESSIBILITY OF THE POLYMER

N. V. Karyakin, I. B. Rabinovich, V. A. Ul'yanov

Summary

Density, velocity of sound and adiabatic compressibility of polyvinylchloride plasticized with dimethyl-dibutyl- and dioctylphtalate have been measured at plasticizer concentration 0—100% and temperature 200—360° K. Considerable positive deviations from additivity have been discovered on the curves density-composition, velocity of sound-composition and negative ones on the curves compressibility-composition for vitrous systems, the opposite deviations have been observed for the viscoelastic systems. It means that in these systems relative weakening of interchain interaction caused with the plasticizer is stronger in viscoelastic state than in vitrous.