

УДК 541.64:66.063.72

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭФФУЗИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ДАВЛЕНИЯ
ПАРА ПЛАСТИФИКАТОРОВ НАД РАСТВОРАМИ ПОЛИМЕРОВ**

*A. И. Суворова, В. В. Серпинский, А. А. Тагер,
Л. Н. Хавренко*

Давление пара растворителя, или пластификатора, может служить критерием прочности удерживания в растворе низкомолекулярного компонента. Такие данные позволяют также рассчитать значение термодинамического сродства низкомолекулярного компонента к полимеру. Имеется большое число работ, посвященных определению давления пара низкомолекулярных легколетучих жидкостей над растворами полимеров [1—6]. Пластификаторы являются труднолетучими веществами, давление пара которых составляет величины порядка 10^{-3} — 10^{-6} мм рт. ст., что исключает применение обычных манометрических методов для измерения давления пара пластификаторов. Для этой цели в данной работе был выбран эффициентный метод (метод Кнудсена) [7], обычно применяемый для определения давления пара индивидуальных труднолетучих веществ (простых тел неметаллической и металлической природы [8], твердых органических кислот, спиртов [9], душистых веществ [10], а также чистых пластификаторов [11]).

Применение метода Кнудсена для определения давления паров низкомолекулярных веществ над их растворами встречает большие трудности, так как в ходе опыта возможно совместное испарение обоих компонентов. В этом отношении растворы полимеров, при температурах, далеких от температур их разложения, имеют преимущества перед растворами низкомолекулярных веществ, поскольку единственным испаряющимся в ходе опыта веществом является пластификатор (растворитель). Учитывая это, нами была сделана попытка использования метода эффиции для определения давления пара некоторых пластификаторов над растворами полистирола с последующим расчетом термодинамического сродства компонентов.

Экспериментальная часть

В работе был использован дифференциальный вариант метода эффиции [8], состоящий в измерении во времени потерь веса эффиционной камеры при испарении вещества из раствора.

Эффиционная установка была смонтирована по принципиальной схеме, описанной в работе [10]. Высокий вакуум создавали с помощью стеклянного диффузионного насоса СДН-1, измерение вакуума производили с помощью термоарного и ионизационного манометров, соединенных с вакуумметром типа ВИГ-1А. Для вымораживания паров пластификатора служила мощная шаровая ловушка, охлаждаемая жидким азотом, которая, в отличие от [10], находилась на пути откачки между эффиционной камерой и высоковакуумным насосом. Последнее обеспечивало быстрое удаление паров пластификатора, поэтому «мертвое время опыта» (время от начала эвакуирования пространства, окружающего эффиционную камеру, до достижения в нем высокого вакуума [9, 10]) не превышало 10 мин.

Сpirальные весы были изготовлены из отожженной молибденовой проволоки диаметром 0,15 мм и имели чувствительность 0,5 мм/мг. При примененных в ра-

боте нагрузках спираль не давала остаточных деформаций. Растворение спиралей фиксировали по микрокатетометру с окулярной насадкой типа МОВ-1. Изменения в весе эфузионной камеры измеряли с точностью до $2 \cdot 10^{-5}$ г.

Эфузионная камера представляла собой дюралевый стаканчик весом 0,10—0,13 г с плотно навинчивающейся на него крышкой. В крышке имелось отверстие, закрытое платиновой фольгой, приклеенной вакуумной смазкой к ее бортику. В фольге предварительно делалось очень точное круглое отверстие для эфузии паров. Диаметр отверстия составлял 0,05—0,07 см, его площадь $2-4 \cdot 10^{-3}$ см² при площасти испарения вещества (площадь дна стаканчика) $1,7 \cdot 10^{-1}$ см².

Расчет давления пара внутри эфузионной камеры вели по формуле:

$$p = \frac{17,14 \cdot c \cdot \Delta n}{A \cdot K \cdot \Delta t} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (1)$$

где c — число мг, соответствующее одному делению шкалы микрометра, проградуированного при нагружении и обратимом разгружении спиралей, Δn — растяжение спиралей в делениях шкалы микрометра, A — площадь эфузионного отверстия, Δt —

Давление пара пластификаторов над растворами полистирола и величина термодинамического сродства компонентов ($\Delta \mu_1$)

Система	Температура опыта, °C	Мольная доля полимера, N_2	$p_{\text{эфф}} \cdot 10^3$, мм рт. ст.	Поправка, рассчитанная по уравнению (4), σ	$p \cdot 10^3$, мм рт. ст. (равновесное значение)	Относительное давление пара p/p^*	Разность химического потенциала пластификатора при образовании раствора $\Delta \mu_1$, ккал/моль
ПС — ДБФ	80	0	12,62	0,94	13,48	1,00	0
		0,54	12,62		13,48	1,00	0
		0,72	7,48		7,99	0,59	368
		0,80	2,80		2,99	0,22	1054
		0,91	2,21		2,36	0,17	1222
		0,99	0,86		0,92	0,07	1883
ПС — ДБК	80	0	4,79	0,95	5,07	1,00	0
		0,66	4,52		4,78	0,94	41
		0,81	3,22		3,41	0,67	278
		0,87	2,67		2,82	0,56	412
		0,92	1,96		2,07	0,41	628
		0,96	1,07		1,13	0,22	1053
		0,98	0,67		0,70	0,14	1389
ПС — ДББФ	120	0	1,82	0,96	1,89	1,00	0
		0,89	1,78		1,84	0,98	18
		0,94	1,29		1,33	0,71	270
		0,97	1,08		1,12	0,59	404
		0,99	0,50		0,52	0,28	1000

время испарения; T — температура опыта °К; M — молекулярный вес пластификатора; 17,14 — константа перевода значения давления в мм рт. ст. и K — коэффициент Клаузинга, определяемый по формуле

$$K = \frac{1}{1 + 0,5 \cdot l/r}, \quad (2)$$

где l , r — соответственно толщина фольги и радиус эфузионного отверстия.

В процессе проведения опытов было замечено, что величина давления пара пластификатора, рассчитанная по уравнению (1), зависит от диаметра эфузионного отверстия. Этот факт свидетельствует о том, что давление пара внутри эфузионной камеры несколько меньше равновесного [8]. В связи с этим в значение, найденное по формуле (1), вносилась поправка σ :

$$p_{\text{равн}} = p / \sigma, \quad (3)$$

где

$$\sigma = \frac{1}{1 + \frac{A \cdot K}{a \cdot S}} \quad (4)$$

Здесь A , K имеют значения, указанные ранее, S — площадь дна стаканчика и α — так называемый коэффициент Лангмюра, который рассчитывали по уравнению:

$$\alpha = \frac{p_{\text{л}} \cdot S - p_{\text{эфф}} A}{p_{\text{эфф}} S} \quad (5)$$

Для расчета величины α по уравнению (5) нами были измерены давления паров чистых пластификаторов методом эффузии ($p_{\text{эфф}}$) и путем испарения с открытой поверхности в вакууме ($p_{\text{л}}$).

Проверка надежности измерений была проведена определением давления пара дважды перегнанного в вакууме дибутилфталата. Полученное при 60° значение $1,74 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. отличается от литературного [12] меньше, чем на 1,2%.

Определение давления пара чистых пластификаторов не представляет затруднений. При работе с растворами полимеров возникает ряд методических трудностей.

1. При быстром понижении внешнего давления от 1 ат до 0,1 мм рт. ст., особенно при повышенной температуре, раствор полистирола «выползает» через эмульсионное отверстие. Поэтому откачивание системы форвакуумным насосом проводили очень медленно и осторожно при комнатной температуре. Изменения в весе камеры при этом не наблюдали, т. е. пластификатор не испарялся из раствора.

2. По мере испарения пластификатора в ходе опыта концентрация раствора в эмульсионной камере изменяется, поверхность раствора через некоторое время покрывается пленкой высохшего полимера, скорость испарения постепенно замедляется. Это создает неопределенность при отнесении измеренного давления пара к составу раствора. Чтобы избежать этого, потерю в весе камеры проводили только до начала изменения скорости испарения, о чем можно было судить по отклонению графической зависимости $\Delta n = f(\Delta t)$ (зависимость показаний катетометра при растяжении спирали от времени) от прямой линии. Найденные значения давления пара

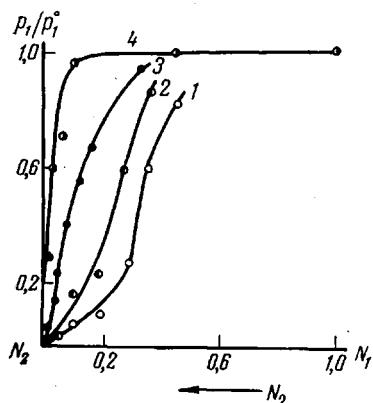


Рис. 1

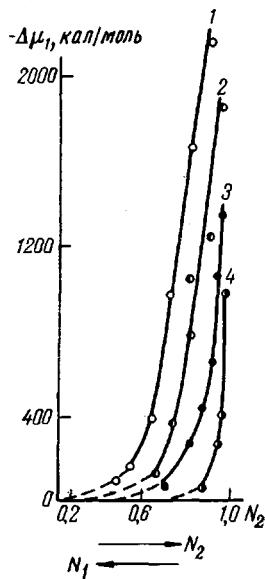


Рис. 2

Рис. 1. Относительное давление пара пластификаторов над растворами полистирола:
1 — ПС — ДБФ (100°); 2 — ПС — ДБФ (80°); 3 — ПС — ДБК (80°); 4 — ПС — ДББФ (120°)

Рис. 2. Изменение химического потенциала пластификаторов при образовании растворов различного состава. Обозначения кривых см. рис. 1

считали при этом соответствующими исходным концентрациям.

Объектами исследования служили аморфный нефракционированный полистирол (ПС) блочной полимеризации с мол. весом 140 000 и дибутиловые эфиры α -фталевой (ДБФ), α -карбоксигидрокоричной (ДБК), 2,2'-бензофенондикарбоновой (ДББФ) кислот. Подробная характеристика исследованных пластификаторов и условия приготовления растворов описаны ранее [13].

Данные опыта и их обсуждение

При проведении работы мы руководствовались соображением о том, что метод Кнудсена применим, если определяемые давление пара и давление в окружающей системе отличаются не менее, чем в 10 раз [8]. Для выполнения этих условий давление пара над системами ПС — ДБФ и ПС — ДБК определяли при 80 и 100°, а давление пара над системой ПС — ДББФ — при 120°. Во всех случаях точность термостатирования составляла $\pm 0,2^\circ$. Расхождения между значениями давлений пара, найденными в параллельных опытах, не превышали 3—4%.

Все полученные экспериментальные данные и значения разности химического потенциала пластификатора $\Delta\mu_1$, рассчитанные по уравнению $\Delta\mu_1 = RT \ln \frac{p_1}{p_1^0}$, приведены в таблице.

На рис. 1 представлена зависимость относительного давления пара пластификатора от состава раствора, выраженного в мольных долях, а на рис. 2 — концентрационная зависимость $\Delta\mu_1$ для всех исследованных систем.

Из рис. 1, 2 следует, что наибольшее термодинамическое сродство к полистиролу наблюдается у эфира *o*-фталевой кислоты (наибольшее понижение давления пара, наиболее отрицательное значение $\Delta\mu_1$). Наименьшим сродством к ПС обладает эфир 2,2'-бензофенондикарбоновой кислоты. Эфир *o*-карбоксигидрокоричной кислоты занимает промежуточное положение:

$$|\Delta\mu_{1\text{ДБФ}}| > |\Delta\mu_{1\text{ДБК}}| > |\Delta\mu_{1\text{ДББФ}}|$$

Такое заключение справедливо, несмотря на тот факт, что давление пара над системой ПС — ДББФ было измерено при более высокой температуре. Поскольку для этой системы наблюдается верхняя критическая температура смешения [14], то при более низкой температуре термодинамическое сродство (или абсолютное значение величины $\Delta\mu_1$) ДББФ к ПС будет еще меньшим. Изменение термодинамического сродства к полистиролу в ряду исследованных эфиров находится в хорошем согласии с данными по критическим температурам этих систем [13, 14] и объясняется уменьшением доли ароматической части молекулы (ДБК — ДБФ) и увеличением полярности и жесткости молекулы пластификатора (ДББФ — ДБФ).

Авторы благодарны В. Н. Печенову за помощь при изготовлении эфузационной установки.

Выводы

1. Показана возможность применения дифференциального варианта метода эффузии для измерения давления пара пластификаторов над растворами полимеров. Подробно описана методика и трудности эксперимента.

2. Определены давления паров дубитиловых эфиров *o*-фталевой, *o*-карбоксигидрокоричной, 2,2'-бензофенондикарбоновой кислот над растворами полистирола в широкой области составов.

3. Рассчитаны изменения химического потенциала пластификаторов при образовании растворов; показано, что по сродству к полистиролу указанные эфиры располагаются в ряд: ДБФ > ДБК > ДББФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Дж., Сб. Химия больших молекул, под ред. В. А. Каргина, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 137.
2. C. E. H. Bawn, F. J. Freeman, A. R. Kamaliddin, Trans. Faraday Soc., 46, 677, 1950.
3. C. E. H. Bawn, M. A. Walid, J. Polymer Sci., 12, 109, 1954.
4. C. E. H. Bawn, E. S. Hill, M. A. Walid, Trans. Faraday Soc., 52, 1658, 1664, 1956.
5. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963; Диссертация, 1956.
6. W. R. Mooge, R. Schutteworth, J. Polymer Sci., A1, 733, 1985, 1963.
7. M. Knudsen, Ann. Physik, 28, 75, 1909; 29, 179, 1909.
8. АН. Н. Несмиянов, Давление пара химических элементов, Изд-во АН СССР, 1961.
9. А. А. Грановская, Ж. физ. химии, 14, 759, 1004, 1940; 21, 967, 1947; А. А. Грановская, А. П. Любимов, Ж. физ. химии, 27, 473, 1436, 1953.
10. В. В. Серпинский, С. А. Войтекевич, М. Ю. Любопшиц, Ж. физ. химии, 27, 1032, 1953; 28, 810, 1969, 1954; 29, 653, 1955; 30, 177, 1956; 31, 1278, 1957.
11. P. A. Small, R. W. Small, R. Cowley, Trans. Faraday Soc., 54, 810, 1948.
12. H. Luther, H. Meyer, Z. Elektrochem., 64, 681, 1960.
13. А. И. Суворова, А. А. Тагер, Н. И. Новиков, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, Э. Г. Коновалова, Высокомолек. соед., 8, 1692, 1966.
14. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Высокомолек. соед., 8, 1696, 1966.

APPLICATION OF EFFUSION TECHNIQUE FOR DETERMINATION OF PLASTICIZER VAPOUR PRESSURE OVER POLYMER SOLUTIONS

*A. I. Suvorova, V. V. Serpinskit, A. A. Tager,
L. N. Khavrenko*

Summary

Application of differential effusion technique for measurements of plasticizer vapour pressure over polymer solutions has been shown and discussed. The pressure over polystyrene solutions in dubutyl esters of *o*-phthalic (DBPh), *o*-carboxihydrocinnamic (DBC), 2,2'-benzophenondicarboxylic (DBBC) acids has been measured in wide range of the compositions. Variations of the solvent chemical potential at the formation of the solutions have been calculated. Affinity to polystyrene is decreased in order, DBPh > DBC > DBBC.
