

УДК 536.63:541.64:678.743

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ СИСТЕМ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИД — ДИОКТИЛФТАЛАТ
И ПОЛИВИНИЛХЛОРИД — ДИБУТИЛФТАЛАТ**

**Л. Я. Мартыненко, И. Б. Рабинович, Ю. В. Овчинников,
В. А. Маслова**

Ввиду применения для ряда целей полимеров, содержащих большие количества пластификаторов, изучение физико-химической природы систем полимер — пластификатор во всей области концентраций представляет значительный научный интерес. В связи с этим в данной работе изучена теплоемкость систем поливинилхлорид (ПВХ) — диоктилфталат (ДОФ) и поливинилхлорид — дибутилфталат (ДБФ) при температурах от 60 до 360° К, при концентрациях эфира от 2 до 80 мол. %. Наряду с этим подробно исследована температурная зависимость теплоемкости чистых ДОФ и ДБФ в жидким и стеклообразном состояниях. Для сравнения с этими пластификаторами изучен также диметилфталат (ДМФ). Теплоемкость диэтилфталата (ДЭФ) исследована ранее [1]. Теплоемкость чистого ПВХ изучена в работе [2].

Использовали суспензионный ПВХ, полученный из винилхлорида 99,9% чистоты с содержанием эмульгатора (метилцеллюлозы) менее 0,05%. Применили ди-(2-этилгексил)фталат марки Garbeflex C. Промышленные ДМФ и ДБФ очищали разгонкой в вакууме. Характеристики изученных о-диалкилфталатов приведены в табл. 1.

Образцы пластифицированного ПВХ содержали стабилизатор Марк-180 (смесь фенолятов бария и кадмия) в количестве 1 вес.% ПВХ. Для их получения смесь полимера, пластификатора и стабилизатора нагревали при 70—90° при непрерывном перемешивании, затем переводили в пресс-форму, нагревали до 160° и прессовали при давлении 5 кГ/см².

Таблица 1
Физические свойства о-диалкилфталатов

| Фталаты | ρ^{20} , г/см ³ | n_D^{20} | η^{20} , сПУаз |
|-------------------------|---------------------------------|------------|---------------------|
| Диметилфталат | 1,1898 | 1,5158 | 13,93 |
| Диэтилфталат | 1,1184 | 1,5019 | 13,24 |
| Дибутилфталат | 1,0466 | 1,4928 | 20,96 |
| Ди-(2-этилгексил)фталат | 0,9838 | 1,4868 | 79,39 |

При приготовлении образцов с небольшим содержанием пластификатора для лучшего распределения его в ПВХ к смеси добавляли этанол, который затем испарялся при нагреве смеси до 160°, а также путем откачки из готовых таблеток в вакууме (~1 мм).

Для измерений теплоемкости при температурах от 60 до 300° К использовали адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого, а также методика измерений описаны в [3, 4]. В интервале 300—360° К теплоемкость измеряли методом непрерывного ввода тепла с помощью калориметра, описанного в работе [5], где изложена и методика измерений.

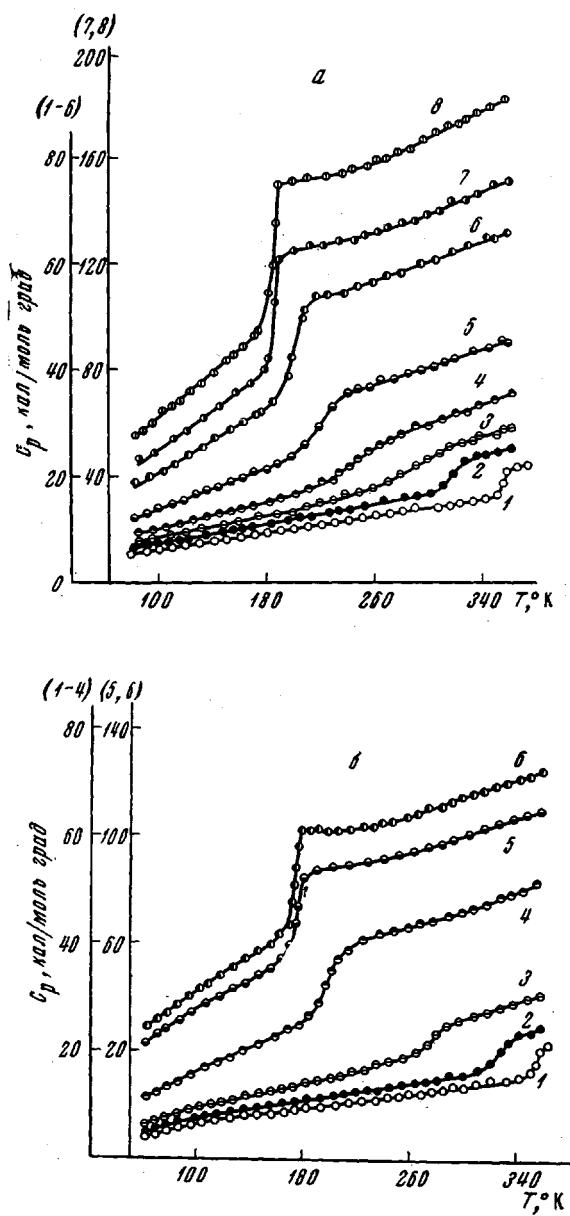


Рис. 1. Зависимость теплоемкости образцов системы ПВХ — ДОФ (а) и ПВХ — ДБФ (б) при различном содержании пластификаторов

а — 1 — 0; 2 — 2; 3 — 4; 4 — 7,5; 5 — 14; 6 — 27; 7 — 27; 8 — 80 и 9 — 100 мол.% ДОФ; б — 1 — 0; 2 — 2; 3 — 7,5; 4 — 27; 5 — 80 и 6 — 100 мол.% ДБФ

Все изучавшиеся образцы перед измерениями теплоемкости охлаждали до начальной температуры (60—80° К) со средней скоростью 1,5—2 град/мин. Скорость нагрева при измерениях во всей исследованной области температур не превышала 0,3 град/мин; разброс экспериментальных значений теплоемкости около усредняющих кривых не превышал, как правило, 0,3% в интервале 60—300° К и 0,5% в интервале 300—360° К. Результаты представлены на рис. 1—2.

Для всех композиций систем ПВХ — ДОФ и ПВХ — ДБФ в изученной области температур кривые $C_p(T)$ выявляют только один физический переход — расстекловывание.

Ширина температурной области расстекловывания зависит от состава системы, но для каждого состава наблюдается только одна такая область, одна температура стеклования (T_c). Это значит, что во всей области концентраций обе изученные системы в макроскопическом отношении однодофазны.

Температуры стеклования определяли по излому графиков $S = f(T)$, где S — энтропия системы [6]. Зависимость понижения температуры стеклования $\Delta T_c = T_c - T_c(\text{ПВХ})$ от состава систем представлена на рис. 3. С увеличением содержания эфира до 5—7 мол. % происходит почти прямолинейное резкое увеличение величины ΔT_c *. Затем увеличение ΔT_c замедляется, примерно при 20 мол. % ДОФ и 25 мол. % ДБФ оно становится особенно медленным, и далее T_c системы приближается к T_c чистого эфира.

В целом графики $\Delta T_c = f(N)$ являются выпуклыми кривыми с насыщением, которые с точностью около 5% описываются уравнением:

$$\Delta T_c = \Delta T_{c,m} \frac{kN}{1 + kN},$$

где $\Delta T_{c,m}$ (максимальное значение величины ΔT_c) = $T_c(\text{ПВХ}) - T_c(\text{эфир})$, N — концентрация эфира в мол. %, k — константа. Это уравнение аналогично уравнению изотермы адсорбции Ленгмюра. Если величина k невелика, то при малых N получается прямолинейная зависимость ΔT_c от N , а при больших N — приближение ΔT_c к $\Delta T_{c,m}$. Вероятно, такая аналогия не является случайной. Можно допустить, что первые количества фталатов сольватируют (адсорбируются) наиболее активные центры — группы С—Cl на поверхности пачек, сильно ослабляя межпачечное взаимодействие. Последующие количества эфира сольватируют часть таких групп в цепях внутри пачек и, наконец, после использования всех активных в этом отношении центров ПВХ образуется сначала пленка или слой эфира, а затем система приближается к состоянию студня. С увеличением концентрации эфира в системе увеличивается доля его, не участвующая в сольватации. (Величине k

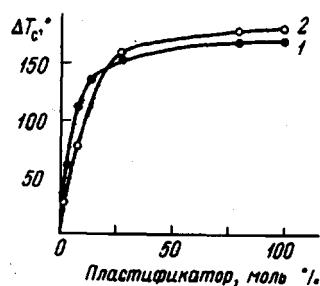


Рис. 3. Зависимость понижения температуры стеклования ΔT_c ПВХ от содержания пластификатора: 1 — ПВХ — ДОФ; 2 — ПВХ — ДБФ

в приведенном выше уравнении можно приписать смысл константы сольватационно-десольватационного равновесия.) У студнеобразных систем

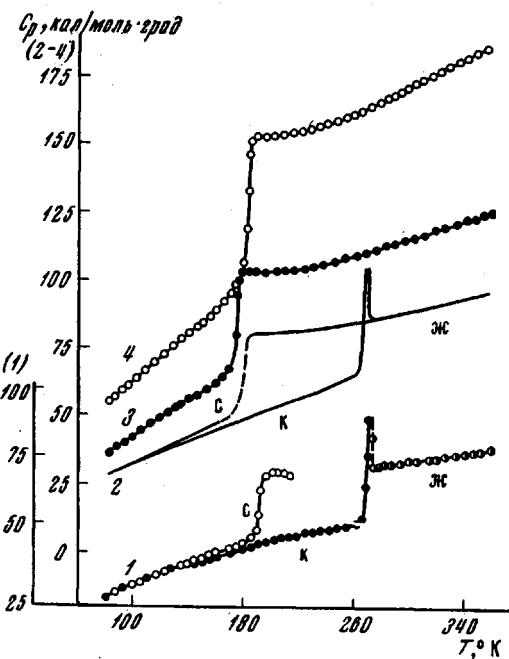


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости:
1 — ДНФ; 2 — ДЭФ; 3 — ДБФ; 4 — ДОФ
(с — стекло; к — кристалл; ж — жидкость)

* Условным мольным весом ПВХ считали мольный вес его повторяющегося звена.

T_c определяются уже величиной T_c эфира, но несколько зависят и от концентрации полимера в системе.

Для расчета термодинамических функций изученных систем кривые температурной зависимости теплоемкости были экстраполированы к 0° К с помощью уравнений, представляющих собой линейные комбинации функций Дебая (D) и Эйнштейна (E) вида:

$$C_p = AD \frac{\Theta_1}{T} + k_1 E \frac{\Theta_2}{T} + k_2 E \frac{\Theta_3}{T} + k_3 E \frac{\Theta_4}{T},$$

где A , $\Theta_1 - \Theta_4$ и $k_1 - k_4$ — подобранные постоянные параметры для каждой полимерной композиции. Эти уравнения описывают экспериментальные данные до 100° К с точностью около 0,3%.

Методом графического интегрирования по кривым $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ вычислены функции $H_T^0 - H_0^0$, S_T^0 и $G_T^0 - H_0^0$ *. На рис. 4

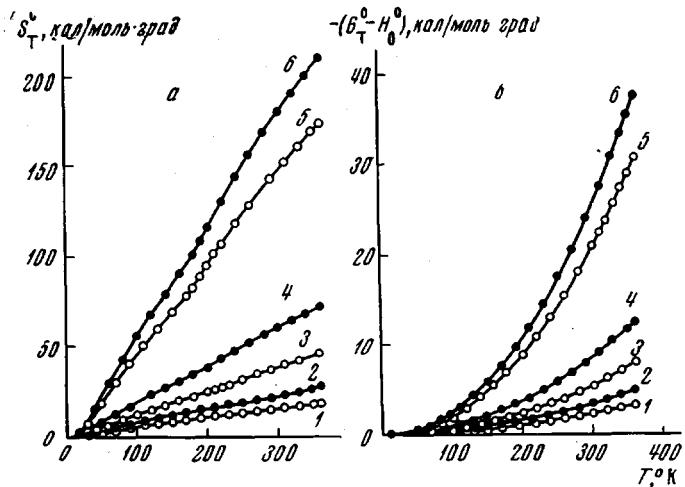


Рис. 4. Температурная зависимость энтропии S_T^0 и функции $G_T^0 - H_0^0$ (б) для образцов системы ПВХ — ДОФ при содержании ДОФ:

1 — 0; 2 — 4; 3 — 14; 4 — 27; 5 — 80 и 6 — 100 мол.%

представлены последние две функции в зависимости от температуры для системы ПВХ — ДОФ. Термодинамические функции чистых фталатов приведены в табл. 2.

Как видно из рис. 4, а, на кривых $S_T^0 = f(T)$ наблюдается излом при температуре стеклования. Выше T_c энтропия возрастает быстрее, чем до нее. Функция $G_T^0 - H_0^0$ для всех композиций системы монотонно возрастает.

Ввиду сильного различия энтропии компонентов, уже небольшие количества ДОФ вызывают существенное увеличение энтропии пластифицированного ПВХ относительно чистого полимера. Однако энтропия системы ПВХ — эфир в результате процесса пластификации увеличивается только на несколько процентов.

В табл. 3 приведены теплоты и энтропии стеклования и соответствующие температурные интервалы для изученных систем в зависимости от их состава.

В отличие от обычного понятия теплоты фазового перехода, относящейся к одной определенной температуре, «теплотой стеклования» — неизотермического физического перехода — мы считаем разность между экспериментальной величиной $(H_{T_2}^0 - H_{T_1}^0)_{\text{эксп}}$, (где T_1 и T_2 — температуры

* Небольшим значением нулевой энтропии стеклообразных систем мы здесь преубрегаем.

Таблица 2

Термодинамические функции диалкилфталатов

| T, °К | C _p , кал/моль·град | | | | H _T ⁰ - H _O ⁰ , ккал/моль | | | | S _T ⁰ , кал/моль·град | | | | -(G _T ⁰ - H _O ⁰), ккал/моль | | | |
|---------|--------------------------------|----------|-------|-------|---|----------|--------|--------|---|----------|-------|-------|--|----------|--------|--------|
| | ДМФ | | ДБФ | | ДМФ | | ДБФ | | ДМФ | | ДБФ | | ДМФ | | ДБФ | |
| | дмф | дмф | дбф | доф | дмф | дмф | дбф | доф | дмф | дмф | дбф | доф | дмф | дмф | дбф | доф |
| 25 | Стекло | Кристалл | — | — | Стекло | Кристалл | — | — | Стекло | Кристалл | — | — | Стекло | Кристалл | — | — |
| 50 | 7,060 | 7,060 | 10,35 | 12,80 | 0,0575 | 0,0575 | 0,0690 | 0,1105 | 3,335 | 3,335 | 3,52 | 6,05 | 0,0260 | 0,0260 | 0,0190 | 0,0405 |
| 50 | 16,35 | 16,35 | 24,00 | 35,00 | 0,3475 | 0,3475 | 0,4610 | 0,7060 | 11,30 | 11,90 | 13,70 | 21,90 | 0,2165 | 0,2165 | 0,2240 | 0,3895 |
| 75 | 22,50 | 22,50 | 33,55 | 51,15 | 0,8390 | 0,8390 | 1,190 | 1,800 | 19,10 | 19,10 | 25,30 | 39,35 | 0,5950 | 0,5950 | 0,7075 | 1,150 |
| 100 | 27,80 | 27,80 | 42,55 | 62,35 | 1,465 | 1,465 | 2,135 | 3,220 | 26,35 | 26,35 | 36,20 | 55,70 | 1,170 | 1,170 | 1,485 | 2,350 |
| 150 | 37,50 | 37,20 | 58,40 | 83,60 | 3,110 | 3,105 | 4,655 | 6,865 | 39,55 | 39,55 | 56,40 | 85,00 | 2,820 | 2,820 | 3,805 | 5,885 |
| 173,5* | — | — | 79,90 | — | — | — | 6,125 | — | — | — | 65,00 | — | — | — | 5,150 | — |
| 182,5** | — | — | — | 118,5 | — | — | — | 10,15 | — | — | — | 104,5 | — | — | — | 9,145 |
| 192*** | 56,05 | — | — | — | 4,885 | — | — | — | 49,95 | — | — | — | 4,705 | — | — | — |
| 200 | 68,20 | 44,00 | 102,0 | 152,0 | 5,375 | 5,140 | 8,795 | 12,45 | 52,45 | 51,20 | 79,85 | 116,5 | 5,115 | 5,100 | 7,175 | 10,85 |
| 217 | 67,30 | — | — | — | 6,485 | — | — | — | 57,75 | — | — | — | 6,045 | — | — | — |
| 250 | — | 48,60 | 106,5 | 157,5 | — | 7,460 | 14,00 | 20,20 | — | 61,50 | 103,0 | 151,0 | — | 7,915 | 11,75 | 17,60 |
| 274,18 | — | 50,90 | — | — | — | 8,655 | — | — | — | 66,10 | — | — | — | 9,445 | — | — |
| 274,18 | — | Жидкость | — | — | Жидкость | — | — | — | Жидкость | — | — | — | Жидкость | — | — | — |
| 300 | — | 71,00 | — | — | — | 12,70 | — | — | — | 80,85 | — | — | — | 9,445 | — | — |
| 360 | — | 72,60 | 114,0 | 169,0 | — | 14,55 | 19,50 | 28,30 | — | 87,35 | 123,0 | 180,5 | — | 11,65 | 17,40 | 25,90 |
| 360 | — | 77,40 | 123,0 | 183,5 | — | 19,05 | 26,65 | 38,90 | — | 101,0 | 144,5 | 213,0 | — | 17,30 | 25,35 | 37,70 |

* — T_c ДБФ; ** ДОФ и *** ДМФ соответственно.

начала и конца расстекловывания) и величиной $(H_{T_2}^0 - H_{T_1}^0)_{\text{выч}}$, вычисленной по экстраполированной до T_2 зависимости $C_p = f(T)$ для стеклообразной системы. Аналогично, значения ΔS_c (табл. 3) представляют собой разности экспериментальных изменений энтропии и вычисленных значений для экстраполированного стеклообразного состояния в температурном интервале расстекловывания.

Таблица 3
Теплоты и энтропии стеклования

| Состав ДОФ, ДБФ, мол. % | ΔH_c , кал/моль | ΔS_c , кал/моль·град | Температурный интервал рас- стекловывания, °К |
|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|--|
| ПВХ — ДОФ | | | |
| 0 | 30 | 0,10 | 340—361 |
| 2 | 80 | 0,25 | 297—331 |
| 4 | 190 | 0,65 | 220—318 |
| 7,5 | 320 | 1,25 | 192—290 |
| 14 | 395 | 1,70 | 185—260 |
| 27 | 840 | 1,65 | 165—220 |
| 80 | 265 | 1,45 | 171—189 |
| 100 | 250 | 1,40 | 163—187 |
| ПВХ — ДБФ | | | |
| 2 | 60 | 0,20 | 277—334 |
| 7,5 | 140 | 0,50 | 197—293 |
| 27 | 365 | 1,70 | 165—238 |
| 80 | 220 | 1,20 | 162—184 |
| 100 | 205 | 1,15 | 163—176 |

Из таблицы видно, что как температурный интервал расстекловывания, так и относящиеся к нему величины ΔH_c и ΔS_c сильно зависят от состава систем и имеют максимальные значения примерно при концентрациях эфира, обусловливающих переход пластифицированных полимерных систем в студни.

В табл. 4 приведены полученные авторами T_c чистых диалкилфталатов, а также значение T_c для ДЭФ, найденное по калориметрическим данным [1], и для ДМФ, ДБФ и ДОФ, найденные методом дифференциально-термического анализа (ДТА) [7]. Как видно, соответствие результатов разных работ хорошее. Зависимость T_c диалкилфталатов от числа CH_2 -групп в алкильных радикалах проходит через минимум, относящийся к ДБФ. В связи с этим интересно отметить, что, как следует из табл. 1, в ряду изученных диалкилфталатов имеется также минимум вязкости, причем

Таблица 4
Температура стеклования о-фталатов

| Фталаты | Результаты авторов, °C | Литературные данные |
|-------------------------|------------------------|---------------------|
| Диметилфталат | 192,0 | 193; [7] |
| Диэтилфталат | — | 180,8; [1] |
| Дибутилфталат | 173,5 | 176; [7] |
| Ди-(2-этилгексил)фталат | 182,5 | 184; [7] |

наименьшую вязкость имеют ДЭФ или ДПФ (дипропильталат). Вероятно, это объясняется тем, что главные слагаемые энергии межмолекулярного взаимодействия, определяющие способность к стеклованию, и значения T_c — ориентационная и дисперсионная энергия в ряду обсуждаемых диалкилфталатов изменяются в противоположных направлениях —

первая уменьшается, а вторая увеличивается с удлинением алкильных радикалов. По-видимому, от ДМФ до ДПФ или ДБФ в указанном ряду преобладающее влияние имеет уменьшение ориентационной энергии, а от ДПФ (ДБФ) до любого диалкилфталата с числом CH_2 -групп в алкильном радикале более трех преобладает влияние увеличения дисперсионной энергии.

По той же причине одни из обсуждаемых фталатов (ДМФ, ДЭФ) способны кристаллизоваться, а другие (ДБФ, ДОФ) — нет. Как видно из рис. 2, после расстекловывания ДМФ и ДЭФ образовавшаяся переохлажденная жидкость при температуре, сравнительно близкой к T_c , кристаллизуется, а при дальнейшем нагревании, как обычно, на кривых $C_p = f(T)$ проявляется плавление. Однако из таких же графиков для ДБФ и ДОФ следует, что эти вещества не кристаллизуются. К тому же заключению привели наши попытки получить кристаллические ДБФ и ДОФ путем их очень медленного охлаждения (0,02 град/мин), начиная с комнатных температур.

У ДМФ переход из переохлажденной жидкости в кристаллическое состояние самопроизвольно начинался около 217° К. Допустив, что скорость увеличения температуры (ΔT) системы в процессе кристаллизации при соблюдении адиабатичности калориметра пропорциональна скорости превращения жидкости в кристаллы [8], мы рассчитали массы каждой из фаз для ряда значений времени в течение процесса. Применив экстраполяцию, нашли теплоемкость этих фаз при температурах в интервале указанного превращения в условиях калориметра. По этим данным было найдено, что теплота перехода жидкость → кристалл при температурах $\sim 225^{\circ}$ К составляет примерно 3070 кал/моль.

Кристаллический ДМФ, полученный из стеклообразного образца, мы охлаждали до 80° К и измерили его теплоемкость. До 130° К теплоемкости стеклообразного и кристаллического ДМФ совпадают в пределах ошибки эксперимента, при более высоких температурах кривая $C_p = f(T)$ кристаллов лежит ниже (рис. 2). При 267° К на ней наблюдается быстрый рост теплоемкости, обусловленный плавлением ДМФ. Расчет теплоты плавления по количеству введенного тепла дал величину 4050 ± 10 кал/моль (среднее значение из трех опытов). По депрессии температуры плавления рассчитаны мольная доля примесей в образце ДМФ (0,01 мол. %) и температура плавления чистого вещества, равная 274,18° К*.

Сопоставив кривые температурной зависимости теплоемкости систем ПВХ — ДОФ и ПВХ — ДБФ, с одной стороны, с такими же кривыми для чистых диалкилфталатов — с другой, можно считать, что макроскопическая гомогенность для указанных систем полимер — пластификатор во всей области температур и концентраций обусловлена тем, что ни ДОФ, ни ДБФ не способны кристаллизоваться. В связи с этим можно ожидать, что системы ПВХ — ДЭФ и ПВХ — ДМФ при больших концентрациях пластификатора могут оказаться в определенной области температур макроскопически двухфазными (смесью стеклообразного сольватированного полимера с несвязанным кристаллическим пластификатором). Это, однако, необходимо подтвердить экспериментальным изучением температурной зависимости теплоемкости ПВХ, пластифицированного ДМФ и ДЭФ.

Выходы

1. В температурном интервале 60—360° К измерена теплоемкость систем поливинилхлорид (ПВХ) — диоктилфталат (ДОФ) и ПВХ — дигутилфталат (ДБФ) при концентрациях эфиров от 2 до 80 мол. %, а также чистых ДОФ, ДБФ и диметилфталата (ДМФ). Рассчитаны функции $H_T^0 - H_0^0$, S_T^0 и $G_T^0 - H_0^0$.

2. Для всех композиций полимер — эфир изученных систем кривые $C_p = f(T)$ выявляют только одну область стеклования, из чего следует, что эти системы макроскопически однофазны во всей области концентраций.

* Разность абсолютных значений теплоты плавления при 274,18° К и теплоты кристаллизации переохлажденной жидкости при 217° К с точностью до 50 кал/моль равна разности теплот нагревания жидкости и кристалла от 217 до 274° К.

3. Установлено, что ДОФ и ДБФ не кристаллизуются, а существуют только в жидким и стеклообразном состояниях. ДМФ в зависимости от скорости охлаждения способен как кристаллизоваться, так и стекловаться. При медленном нагревании стеклообразного ДМФ последний переходит в кристаллический, что аналогично поведению ДЭФ.

4. Зависимость понижения температуры стеклования (ΔT_c) ПВХ от содержания эфира (N) описывается выпуклыми кривыми с насыщением, которым соответствует уравнение $\Delta T_c = \Delta T_{c,m} \frac{kN}{1 + kN}$.

5. Температурные интервалы стеклования, а также теплоты и энтропии этого процесса сильно зависят от содержания эфира и имеют максимальные значения при его концентрациях, вызывающих переход пластифицированных полимерных систем в студни.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
24 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. S. S. Chang, J. A. Norman, A. B. Bestul, J. Res. Natl. Bur. Standards, **A71**, 293, 1967.
2. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, В. А. Бударина, Высокомолек. соед., **A9**, 488, 1967.
3. М. М. Попов, В. П. Колесов, Ж. общ. химии, **26**, 2385, 1956.
4. П. Н. Николаев, Б. В. Лебедев, Труды по химии и химической технологии, Горький, вып 2, 332, 1966.
5. М. М. Попов, Ж. общ. химии, **21**, 2220, 1951.
6. S. Aford, M. Dole, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 4774, 1955.
7. M. R. Carpenter, D. B. Davies, A. J. Matheson, J. Chem. Phys., **46**, 2451, 1967.
8. П. Н. Николаев, И. Б. Рабинович, Б. В. Лебедев, Ж. физ. химии, **41**, 1294, 1967.

HEAT CAPACITY OF THE SYSTEMS POLYVINYLCHLORIDE — DIOCTYLPHthalATE AND POLYVINYLCHLORIDE — DIBUTYLPHthalATE

*L. Ya. Martynenko, I. B. Rabinovich, Yu. V. Ovchinnikov,
V. A. Maslova*

Summary

Heat capacity of the systems PVC-dioctylphthalate (DOPh), PVC-dibutylphthalate (DBPh) at ester concentration from 0 to 100% and that of pure dimethylphthalate (DMPh) have been measured calorimetrically at temperature interval 60—360° K with accuracy 0,5%. All polymeric systems at all concentrations have one glass temperature showing that they are uniphasial. DOPh and DBPh are not crystallized at any rate of cooling, DMPh (as well as diethylphthalate) is vitrified or crystallized in dependence on the cooling rate. At slow heating of supercooled DMPh crystallization is observed. Dependences of «heat and entropy» and of the temperature of glass transition on the system composition have been considered. Lowering of the glass temperature (ΔT_g) on the ester content (N) is described with convex curves with saturation corresponding to the equation $\Delta T_g = \Delta T_{g,\max} \frac{KN}{1 + KN}$ where K is constant, $\Delta T_{g,\max}$ is the maximum ΔT_g .

The functions $H_T^0 - T_0^0$, S_T^0 and $G_T^0 - H_0^0$ have been calculated for all the compositions.