

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ «НЕСВЯЗАННОЙ» ДОЛИ ПЛАСТИФИКАТОРА В ПЛАСТИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИМЕРЕ

И. Б. Рабинович, Л. Я. Мартыненко, Ю. В. Овчинников

Предыдущие калориметрические исследования авторов [1] на примерах поливинилхлорида (ПВХ), пластифицированного дигидрофталатом (ДБФ) и диоктилфталатом (ДОФ), показали, что даже при полной совместимости компонентов (макроскопической гомогенности при любых концентрациях) система полимер — пластификатор по своей физико-химической природе должна быть разделена на две области. Область небольших концентраций пластификатора (0,2—0,3 мол. доли) представляет собой сольватированный полимер, находящийся в равновесии с некоторым количеством молекулярно распределенного пластификатора. В области больших концентраций последнего система представляет собой распределение «сетки» сольватированных полимерных цепей в растворителе (выше температуры стеклования — это гели).

Ввиду этого принципиально возможны самостоятельные фазовые превращения «несвязанной» части пластификатора при большом содержании его в системе. Например, возможна кристаллизация части пластификатора. Изучение таких явлений весьма важно, так как они должны резко влиять на физические, в частности механические, свойства полимерной системы.

Как показано в [1], в системах ПВХ—ДБФ и ПВХ—ДОФ кристаллизации эфиров не наблюдается во всей области их концентраций, что можно объяснить неспособностью ДБФ и ДОФ к кристаллизации (они и в чистом виде только стеклются).

В данной работе в качестве полимерных систем с кристаллизующимися пластификаторами исследован ПВХ, пластифицированный диметилфталатом (ДМФ) и диэтилфталатом (ДЭФ).

Технология получения и пластификации применявшегося суспензионного ПВХ — та же, что в [4]. ПВХ содержал 1 вес. % стабилизатора. ДМФ и ДЭФ фракционировали в вакууме; свойства использованных фракций (ДМФ: d_4^{20} 1,1898 $\text{г}/\text{см}^3$, n_D^{20} 1,5158, η^{20} 13,93 сПУЗ ; ДЭФ: d_4^{20} 1,1184 $\text{г}/\text{см}^3$, n_D^{20} 1,5019, η^{20} 13,24 сПУЗ) соответствовали литературным данным [2].

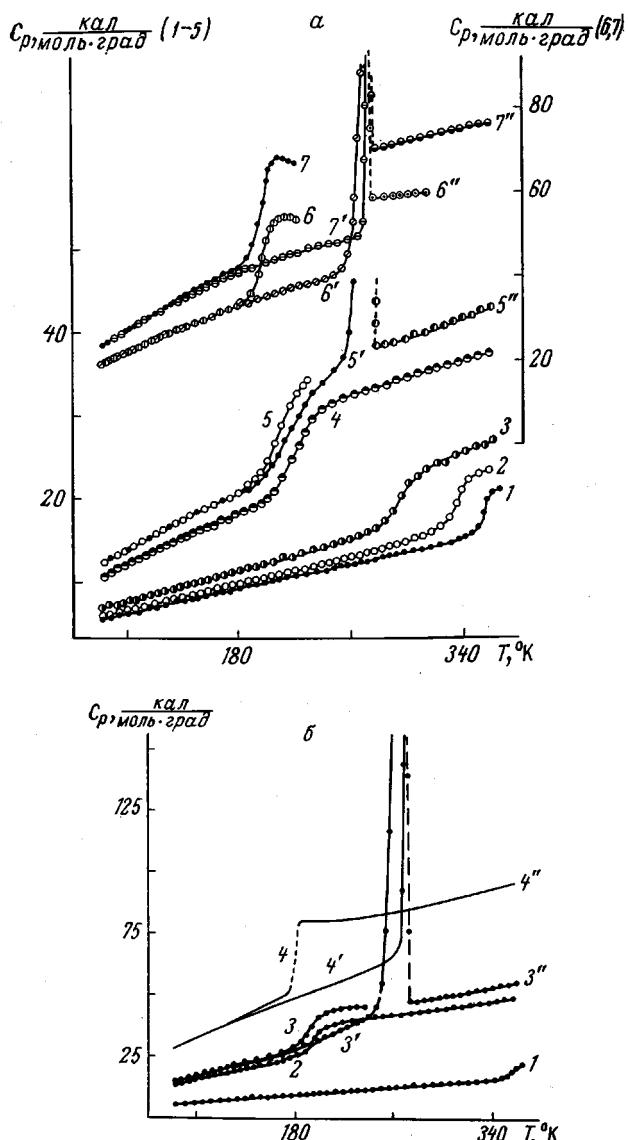
В вакуумном адиабатическом калориметре, описанном в [3], была измерена теплоемкость большого ряда образцов систем ПВХ—ДМФ и ПВХ—ДЭФ, содержащих от 0 до 100% эфира, в области температур от 80 до 300° К, а в калориметре, описанном [4], измерена теплоемкость тех же образцов при температурах от 300 до 360° К.

В опытах при температурах до 300° К изучаемый образец полимерной системы предварительно охлаждали до 80° К со средней скоростью 1,5 $\text{град}/\text{мин}$, а нагревание в процессе измерений производили со скоростью 0,2 $\text{град}/\text{мин}$. Точность определения теплоемкости — 0,3%. В опытах при температурах выше 300° К образцы предварительно нагревали, а затем охлаждали с одинаковой скоростью, равной скорости последующего нагрева при измерениях теплоемкости (0,3 $\text{град}/\text{мин}$). Точность данных о теплоемкости в этих опытах — 0,5%.

Как видно из рисунка, чистые ДМФ и ДЭФ способны как стекловаться (при быстром охлаждении), так и кристаллизоваться (при медленном охлаждении). Застекловавшиеся образцы этих эфиров при последующем медленном нагревании расстекловываются, образующаяся переохлажденная жидкость кристаллизуется. Для ДМФ и ДЭФ четко проявляется плавление; их температуры и теплоты плавления равны 274,18 и 269,92° К; 4050 и 4298 $\text{ккал}/\text{моль}$ соответственно (метод определения теплот плавления описан в [5]).

Для образцов пластифицированного ПВХ, содержащих примерно до 30 мол. % ДМФ и 35 мол. % ДЭФ, наблюдается только один физический переход — расстекловывание системы (солватированного полимера). В этой области концентраций пластификатора системы следует считать макроскопически гомогенными во всей изученной области температур.

Для систем, содержащих более 30 мол. % ДМФ и 35 мол. % ДЭФ, сначала проявляется расстекловывание системы (солватированного полиме-



Теплоемкость ПВХ, пластифицированного ДМФ (а) и
ДЭФ (б):

1—0; 2—1,5; 3—7; 4—27; 5, 5', 5''—36,5; 6, 6', 6''—75;
7, 7', 7''—100 мол.% ДМФ. 1—4—сольватированный ПВХ;
5 и 6—стеклообразный сольватированный ПВХ и стеклооб-
разный «несвязанный» ДМФ; 5' и 6'—стеклообразный соль-
ватированный ПВХ и кристаллический «несвязанный» ДМФ;
5'' и 6''—гели ПВХ в ДМФ; 7—стеклообразный, 7'—кри-
сталлический, 7''—жидкий ДМФ. б—1—0; 2—35,5; 3, 3',
3''—43,5; 4, 4', 4''—100 мол.% ДЭФ. 1 и 2—сольватирован-
ный ПВХ; 3—стеклообразный сольватированный ПВХ и
стеклообразный «несвязанный» ДЭФ; 3'—стеклообразный
сольватированный ПВХ и кристаллический «несвязанный»
ДЭФ; 3''—гель ПВХ в ДЭФ; 4—стеклообразный, 4'—кри-
сталлический, 4''—жидкий ДЭФ

ра и несвязанного пластификатора). По окончании этого процесса происходит кристаллизация переохлажденного «несвязанного» фталата.

Во всех опытах после кристаллизации несвязанной части пластифи-
катора системы охлаждали до исходной температуры (80°K) и измерения
теплоемкости повторяли.

Для систем, содержащих около 35 мол. % ДМФ, на кривой $C_p = f(T)$, полученной повторно (после кристаллизации несвязанного фталата), вновь проявляется расстекловывание, которое на сей раз относится только к сольватированному полимеру. После этого наблюдается плавление за-кристаллизованвшейся части пластификатора. Следовательно, небольшое количество кристаллического эфира не препятствует расстекловыванию полимера.

Для систем, содержащих более 45 мол. % эфира, на повторных кривых $C_p = f(T)$ наблюдается только один подъем и разрыв теплоемкости, который следует отнести к плавлению несвязанного кристаллического пластификатора и расстекловыванию сольватированного полимера. В таких случаях эти процессы, по-видимому, протекают одновременно, так как расстекловывание полимера, распределенного в кристаллическом пластификаторе, весьма затруднено.

Ясно, что системы, содержащие несвязанный пластификатор, в области их твердого состояния (ниже температур плавления эфира и стеклования сольватированного полимера) являются макроскопически гетерогенными; они двухфазны: содержат фазу стеклообразного сольватированного полимера и фазу стеклообразного или кристаллического пластификатора. Количество пластификатора, находящегося в твердом состоянии системы полимер — пластификатор в виде самостоятельной фазы, мы называем «несвязанным» пластификатором.

По теплоте плавления несвязанного пластификатора было рассчитано, что в образце ПВХ, содержавшем 37 мол. % ДМФ, и образце с 44 мол. % ДЭФ при температуре $\sim 270^\circ\text{K}$ было соответственно 11 и 27 мол. % несвязанного эфира и, следовательно, около 20 мол. % связанного*.

Выводы

Калориметрически установлено, что при содержании более 35 мол. % диметил- или диэтилфталата в поливинилхлориде выше температуры расстекловывания T_c системы происходит кристаллизация части пластификатора. После повторного охлаждения ниже T_c эти системы в твердом состоянии макроскопически гетерогенны — состоят из фазы стеклообразного сольватированного полимера и фазы кристаллического пластификатора.

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

Поступила в редакцию
31 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Я. Мартыненко, И. Б. Рабинович, Ю. В. Овчинников, В. А. Маслов, Высокомолек. соед., A12, 841, 1970.
- Z. Csügös, M. Gága, G. V. Bertalan, Periodica Polytechnica, 4, 9, 1960.
- П. Н. Николаев, Б. В. Лебедев, Труды по химии и химической технологии, Горький, вып. 2, 1966, стр. 332.
- М. М. Попов, Ж. общ. химии, 21, 2220, 1951.
- С. М. Скуратов, В. П. Колесов, А. Ф. Воробьев, Термохимия, ч. II, Изд-во МГУ, 1966, стр. 356.

* В случаях систем с большим содержанием эфира, для которых в наших опытах плавление пластификатора комбинировалось с расстекловыванием полимера, в указанных расчетах учитывалась теплота расстекловывания. Способ расчета последней описан в [1].