

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

*Том (A) ХІІІ*

№ 9

1971

УДК 541.64 : 547.582.2

## ДАВЛЕНИЕ ПАРА ЭФИРОВ ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ НАД ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ

*И. Б. Рабинович, Н. В. Каракин, Ю. В. Овчинников,  
Б. Ф. Теплов*

Одним из важнейших свойств, которым должен обладать пластификатор, является низкое давление пара в области температур, в которой применяется полимер. От величины давления пара сильно зависит десорбция пластификатора из полимера. Кроме того, изучение зависимости давления пара и теплоты десорбции пластификатора от концентрации его в полимере важно для оценки взаимодействия и совместимости компонентов в системе полимер — пластификатор.

Таблица 1

**Физические характеристики эфиров фталевой кислоты**

Вещество	$\rho_4^{20}$	$n_D^{20}$	$p^{30}$ , мм рт. ст.*
ДМФ	1,1898	1,5158	$3,77 \cdot 10^{-3}$
ДЭФ	1,1184	1,5019	$1,53 \cdot 10^{-3}$
ДБФ	1,0466	1,4928	$5,31 \cdot 10^{-5}$

\*  $p^{30}$  — давление пара соответствующего фталата при  $30^\circ$ .

могли отклонить результаты от равновесного значения давления пара.

Поэтому для надежной качественной оценки зависимости давления пара низкомолекулярного жидкого компонента над полимерной системой предварительно были изучены модельные системы: поливинилхлорид (ПВХ) — *m*-ксилол и ПВХ — бутилацетат, над которыми давление пара жидкого компонента можно было измерить статическим методом.

### Экспериментальная часть

Использовали суспензионный ПВХ, который имел константу Фикентчера  $K = 75$  и температуру разложения  $152^\circ$ .

Применявшиеся диметил- (ДМФ), диэтил- (ДЭФ) и дибутилфталат (ДБФ) очищали химически и разгоняли на фракционной колонке при пониженном давлении. Некоторые физические характеристики этих пластификаторов приведены в табл. 1.

Для получения образцов пластифицированного полимера определенные количества ПВХ, пластификатора и стабилизатора (последнего 1 вес.% к весу полимера) тщательно перемешивали при  $70$ — $90^\circ$  в течение 1 часа. Из смеси при  $140^\circ$  и давлении  $5 \text{ кГ/см}^2$  прессовали таблетки, которые после охлаждения отжигали при  $100^\circ$  в течение 1 часа. При изготовлении образцов с небольшим содержанием пластификатора для лучшего распределения его в ПВХ добавляли этиловый спирт, который затем удалялся из смеси при нагревании и пониженном давлении.

Давление пара химически чистых бутилацетата и *m*-ксилола измеряли обычным тензиметрическим методом [1] в интервале  $20$ — $50^\circ$ . Через 30—40 мин. после начала опыта устанавливалось постоянное давление пара, которое измеряли с точностью  $0,1$ — $0,2 \text{ мм рт. ст.}$

Таблица 2

Значения констант уравнений  $\lg p = A - B/T$  для систем  
бутилацетат — ПВХ и *m*-ксилол — ПВФ

ПВХ — бутилацетат			ПВХ — <i>m</i> -ксилол		
Бутилацетат, мол. %	A	$\Delta H_{\text{пар}} = 4,57 \cdot$ $B,$ кал/моль	<i>m</i> -ксилол, мол. %	A	$\Delta H_{\text{пар}} = 4,57 \cdot$ $B,$ кал/моль
2,6	11,2	145000	2,7	11,2	14500
4,4	10,0	12500	5,3	10,1	12800
7,4	8,98	10900	7,9	9,29	11600
9,4	8,66	10400	10,5	8,66	10600
11,6	8,34	9900	12,5	8,34	10100
13,7	8,17	9600	15,0	8,34	10100
21,0	7,96	9300	22,0	8,34	10100
26,0	7,96	9300	28,0	8,34	10100
35,0	7,96	9300	34,0	8,34	10100
100,0	7,96	9300	100,0	8,34	10100

Давление пара  $p$  ДМФ, ДЭФ и ДБФ измеряли эффициональным методом Кнудсена [1, 2]. Площадь эффиционального отверстия  $S$  была  $3,36 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$  (с точностью 0,5%). Убыль веса вещества  $\Delta g$  определяли на кварцевых весах Мак-Бена с точностью 0,5%. Температуру измеряли при помощи меди-константановой термопары, рабочий спай которой находился у эффиционального сосуда, причем электродвижущую силу термопары измеряли потенциометрическим методом; ошибка измерения температуры — 0,05°. Время эффиции  $t$  перед каждым взвешиванием было несколько часов и измерялось с точностью 0,1 сек. Давление в системе во время опыта  $5 \cdot 10^{-7} — 1 \cdot 10^{-6} \text{ мм рт. ст.}$ \*

Расчеты проводили по формуле

$$p = 17,14 \cdot (\Delta g / KSt) \cdot (T / M_i)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $M_i$  — молекулярный вес изучаемого вещества,  $K$  — константа Клаузинга, вычисленная по формуле

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

причем отношение  $l / r$ , где  $l$  — толщина отверстия,  $r$  — его радиус, составляло 0,483 (с точностью 1%). Суммарная ошибка измерения давления пара была не более 3%. Величина этой ошибки определяется главным образом точностью измерения размеров эффиционального отверстия и является систематической ошибкой, которая не влияет на точность расчета теплоты парообразования по графику  $\lg p = f(T^{-1})$ .

По зависимости  $\lg p = f(T^{-1})$  рассчитаны теплоты парообразования диалкилфталатов, бутилацетата и *m*-ксилола из полимерных систем (рис. 1—5).

Константы уравнений  $\lg p = A - B/T$ , где  $B = \Delta H_{\text{пар}} / 2,31R$ , приведены в табл. 2 и 3.

Мольный процент эфира в ПВХ рассчитывали по формуле

$$M = 100 / (X / M_1 + 100 - X / M_2), \quad (3)$$

где  $M_1$  и  $X$  — молекулярный вес эфира и содержание его в полимере (вес. %) соответственно;  $M_2$  и  $(100 - X)$  — то же для ПВХ в расчете на мономерное звено.

Преимущество расчета свойств пластифицированных полимеров на мономерное звено по сравнению с расчетом на грамм заключается в том, что первый лучше выявляет зависимость свойств системы от химической природы введенного пластификатора.

Для чистого ДБФ в литературе имеются результаты ряда работ [4—13], выполненных различными методами, в том числе и методом Кнудсена.

\* В [3] тем же методом изучена сорбция паров метанола и  $\alpha$ -гексана пленками некоторых полимеров.

на [4, 6]. Однако результаты разных авторов сильно различаются между собой как по величине давления пара, так и по теплоте парообразования. Давление пара ДБФ при 25°, по данным указанных работ, находится в интервале от  $0,31 \cdot 10^{-5}$  до  $3,25 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст., а теплота парообразования ДБФ — от 20,3 до 25,5 ккал/моль. Такое расхождение результатов измерений можно объяснить различной чистотой использованного ДБФ, поскольку методика измерений в большинстве названных работ не вызывает

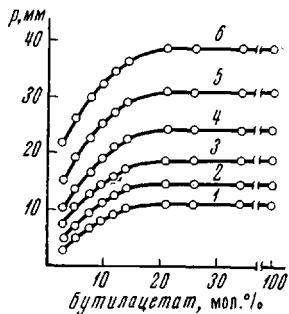


Рис. 1

Рис. 1. Изотермы давления пара — состав системы ПВХ — бутилацетат

Температура (здесь и на рис. 2): 1 — 20, 2 — 25, 3 — 30, 4 — 35, 5 — 40, 6 — 45°

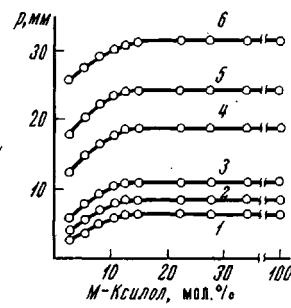


Рис. 2

Рис. 2. Изотермы давления пара — состав системы ПВХ — *m*-ксилол

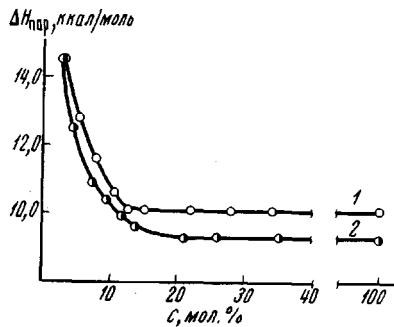


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость теплот парообразования *m*-ксилола (1) и бутилацетата (2) из их смесей с ПВХ от концентрации жидкого компонента в смеси

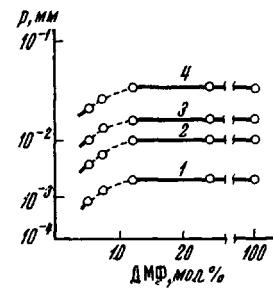


Рис. 4

Рис. 4. Изотермы давления пара — состав системы ПВХ — ДМФ

Температура: 1 — 30, 2 — 40, 3 — 50, 4 — 60°

сомнений. В этом отношении характерно, что величины давления пара ДБФ при 20°, приведенные в работах [4] и [6], отличаются друг от друга примерно в два раза, хотя оба результата получены в одной лаборатории. Сами авторы [6] установили, что такое различие вызвано присутствием примесей в ДБФ, использованном в их первой работе. Авторы [6] подробно приводят методику очистки ДБФ, его физические характеристики, описывают экспериментальную установку, на которой проводились измерения эфузионным методом Кнудсена, и их результаты нам кажутся более достоверными.

Таблица 3  
Значения констант уравнений  $\lg p = A - B/T$  для системы  
ПВХ — пластификатор

Система	Эфир, вес. %	Эфир, мол. %	A	$\Delta H_{\text{пар}} = 4,57 \cdot B, \text{ ккал/моль}$
ПВХ — ДМФ	15	5,4	14,8	24 800
	20	7,5	12,9	21 700
	30	12,0	11,1	18 700
	50	24,0	11,1	18 700
		100,0	11,1	18 700
ПВХ — ДЭФ	15	4,7	18,7	31 700
	20	6,6	14,8	25 500
	30	10,4	12,6	21 900
	50	22,0	10,8	18 900
	70	40,0	10,8	18 900
		100,0	10,8	18 900
ПВХ — ДБФ	15	3,8	14,7	27 200
	30	9,0	11,3	21 600
	50	18,0	11,3	21 600
	70	34,0	11,3	21 600
		100,0	11,3	21 600

Наши данные по давлению пара ДБФ отличаются от данных Брэдли с сотр. [6] не более, чем на 2%.

Что касается ДМФ и ДЭФ, то в данном случае трудно привести какое-либо сравнение наших данных с результатами Смола [5] и Хойера [13], поскольку в их работах не приводятся физические константы изучавшихся образцов эфиров и нет сведений об их чистоте.

### Обсуждение результатов

Измеренные давления паров бутилацетата и *m*-ксилола над пластифицированным ими ПВХ для всей области концентраций безусловно являются равновесными, так как они получены статическим методом (определен давление пара над системой в замкнутом объеме, остающееся постоянным сколь угодно большое время). Для обеих систем найдено, что в широкой области высоких концентраций жидкого компонента ( $> 15-20$  мол. %) давление пара его над полимером в пределах точности измерений равно давлению пара над соответствующей чистой жидкостью при тех же температурах. С уменьшением содержания жидкого компонента (менее 15—20 мол. %) давление пара его над полимером начинает резко уменьшаться (рис. 1, 2). В соответствии с этим теплота парообразования жидкого компонента из полимерной системы при концентрациях, больших 15—20 мол. %, совпадает с теплотой парообразования чистых *m*-ксилола и бутилацетата, а с уменьшением концентрации от 15 мол. % теплоты парообразования их резко повышаются (см. рис. 3 и табл. 2). При концентрациях бутилацетата или *m*-ксилола в ПВХ около 2,5 мол. % разность теплот парообразования их из пластифицированного полимера и из чистой жидкости составляет соответственно 4,5 и 5,0 ккал/моль.

На основании этих фактов надо полагать, что в области концентраций, больших 15—20 мол. % жидкого компонента, в указанных системах часть жидкого компонента находится в виде самостоятельной фазы, т. е. система макроскопически гетерогенна. Вторая фаза — сольватированный полимер, в котором, возможно, небольшое количество жидкого компонента распределено молекулярно. При концентрациях, меньших 15—20 мол. %

*m*-ксилола или бутилацетата, эти системы, вероятно, макроскопически гомогенны и представляют собой сольватированный полимер с небольшим количеством молекулярно распределенной жидкости. Сольватация в этих случаях, по-видимому, аналогична адсорбции молекул жидкого компонента на полимерных цепях. Характерно, что кривые зависимости теплоты испарения жидкого компонента из полимерной системы от содержания его аналогичны кривым теплот десорбции жидких веществ с неоднородных поверхностей твердых тел [14].

При десорбции с увеличением исходного количества адсорбированного вещества теплота десорбции сначала резко, затем медленнее уменьшается до теплоты испарения чистого адсорбтива, когда на поверхности твердого тела образуется жидкая пленка. По-видимому, и в изученных нами полимерных системах увеличение теплоты испарения жидкого компонента с уменьшением концентрации его в системе обусловлено тем, что полимер как адсорбент является неоднородным, и вначале жидкости адсорбируется на наиболее активных участках. С ростом концентрации жидкости происходит адсорбция на все менее активных участках и, наконец, образуется самостоятельная фаза жидкого компонента.

Судя по экспериментальным данным, качественно такой же является картина зависимости давления пара и теплоты испарения пластификатора из полимера для систем ПВХ — ДМФ, ПВХ — ДЭФ и ПВХ — ДБФ (см. табл. 3 и рис. 4, 5).

В весьма широкой области концентраций (от 10—15 до 100 мол. %) давление пара пластификатора и теплота его испарения постоянны и совпадают с соответствующими величинами для чистых фталатов при тех же температурах. Из того, что для каждой системы в указанной области концентраций давление пара данного пластификатора над ней равно давлению пара над тем же фталатом в чистом виде, следует, что были измерены истинные равновесные значения давлений. В противном случае давление пара пластификатора над полимером, хотя и могло быть постоянным при больших концентрациях, но отличалось бы от давления пара соответствующей чистой жидкости, причем для каждого жидкого фталата по-разному. Поэтому нет оснований сомневаться в том, что в указанной широкой области концентраций изученные системы либо двухфазны и содержат свободный пластификатор в виде самостоятельной фазы (при средних концентрациях), либо они представляют собой студни, давление пара над которыми определяется давлением пара чистого растворителя.

В этой же области концентраций скорость десорбции пластификаторов, очевидно, должна быть пропорциональна давлению пара чистого фталата. Этому заключению соответствуют результаты работ [15, 16] по изучению диффузии ДБФ в ПВХ. Авторами [16] показано, что в некоторой области больших концентраций скорость диффузии дибутилфталата, трикрезилфосфата и дибутилсебацинат пропорциональна давлению пара над этими веществами в чистом виде.

Судя по значениям давления пара фталатов, рассчитанным по методу Кнудсена, для их концентраций в ПВХ, меньших 10—15 мол. %, в этой области с уменьшением концентрации эфира резко уменьшается давление пара и растет теплота испарения. Как уже упоминалось выше, это аналогично соответствующей картине для модельных систем, изученных статическим методом, и может быть объяснено характером сольватации неоднородных (в смысле адсорбционной способности) полимерных цепей или их участков.

Однако в этой области концентраций, где давление пара сильно изменяется и резко отклоняется от давления пара чистого пластификатора, на экспериментальные значения скорости эфузии могли влиять и факторы диффузионного характера, как, например, диаметр и пористость зерен ПВХ. Для уменьшения влияния такого рода факторов мы применяли тонкоизмельченные образцы полимера; каждое значение весы были пласти-

фикатора при заданной температуре было средним результатом нескольких измерений, выполненных в течение 2—3 час., причем убыль веса вещества была пропорциональна времени эффузии. Следует также отме-

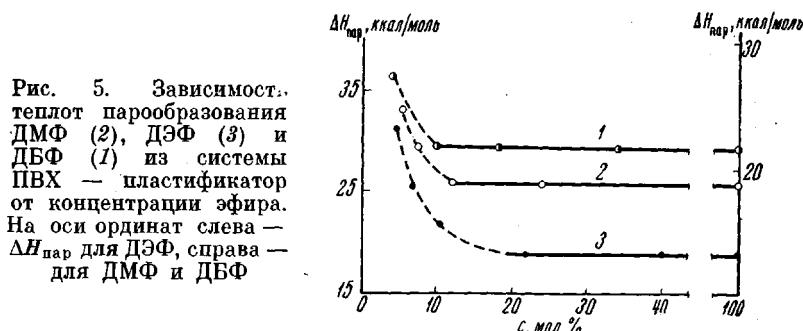


Рис. 5. Зависимость теплот парообразования ДМФ (2), ДЭФ (3) и ПВХ (1) из системы ПВХ — пластификатор от концентрации эфира. На оси ординат слева —  $\Delta H_{\text{пар}}$  для ДЭФ, справа — для ДМФ и ПВХ

тить, что общая убыль эфира за время опыта приводила к уменьшению исходной концентрации пластификатора в области концентрации его до 15 мол. % примерно на 0,1 мол. %, а при больших концентрациях — на 0,5 мол. %.

### Выводы

1. Измерено давление пара и рассчитаны теплоты парообразования бутилацетата и *m*-ксилола из поливинилхлорида (ПВХ), пластифицированного одним из этих веществ, во всей области концентраций при 20—50° (эти системы изучались в качестве модельных).

2. Измерено давление пара и рассчитаны теплоты парообразования пластификатора для систем ПВХ — диметилфталат, ПВХ — диэтилфталат и ПВХ — дибутилфталат в области концентраций от 5 до 100 мол. % жидкого компонента, при 20—70°.

3. Для всех изученных систем полимер — пластификатор установлена очень широкая область концентраций последнего (от 10—15 до 100 мол. %), в которой давление пара и теплота парообразования жидкого компонента из системы постоянны и совпадают с теми же величинами для соответствующих чистых жидкостей при тех же температурах.

4. При концентрациях пластификатора до 10—15 мол. % давление его над системой резко понижается, а теплота парообразования увеличивается с уменьшением концентрации жидкого компонента.

5. В изученных системах полимер — пластификатор при концентрациях пластификатора, больших 10—15 мол. %, он существует в системе в виде самостоятельной фазы. При дальнейшем сильном уменьшении концентрации полимера системы могут превращаться в студни.

Институт химии при Горьковском  
государственном университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
30 III 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Давление пара химических элементов, Изд-во АН СССР, 1961.
2. А. Вайсбергер, Физические методы органической химии, ч. 2, Изд-во иностр. лит., 1962.
3. М. В. Чилипинина, А. А. Тагер, Э. Б. Маковская, В. Партина, Высокомолек. соед., A12, 1082, 1970.
4. R. S. Bradley, M. G. Evans, R. W. Whytlaw-Gray, Proc. Roy. Soc., A186, 368, 1946.
5. P. A. Small, K. W. Small, C. Cowley, Trans. Faraday Soc., 44, 810, 1948.
6. I. Birks, R. S. Bradley, Proc. Roy. Soc., A198, 226, 1949.

7. E. S. Perry, W. H. Weber, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 3726, 1949.
  8. D. N. Buttrey, Plasticizers, Cleaver Hume Press Ltd, London, 1950.
  9. A. C. Werner, Industr. and Engng Chem., **44**, 2736, 1952.
  10. M. Jones, A. Hill, J. Oil and Colour. Chemists' Assoc., **35**, 498, 1952.
  11. C. Patton, Indian Rubb. Word, **127**, 371, 1952.
  12. W. J. Frisell, Industr. and Engng Chem., **48**, 1096, 1956.
  13. H. Hoyle, W. Pepperle, Z. Electrochem., **62**, 61, 1958.
  14. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд-во АН СССР, 1948.
  15. P. A. Small, J. Soc. Chem. Industr., **66**, 17, 1947.
  16. H. A. Liebhafsky, A. L. Marshall, F. H. Verchoeck, Industr. and Engng Chem., **34**, 704, 1942.
- 

## VAPOR PRESSURE OF PHTHALIC ESTERS OVER PLASTICIZED POLY(VINYL CHLORIDE)

*I. B. Rabinovich, N. V. Karyakin, Yu. V. Ovchinnikov,  
B. F. Teplov*

### Summary

The vapor pressure measurements and vaporization heat calculations have been carried out in the temperature range 20-70° for the plasticizer for the systems: poly(vinyl chloride) (PVC)-dimethyl phthalate, PVC-diethyl phthalate and PVC-dibutyl phthalate in the concentration range from 5 to 100 mol.% liquid component. To obtain a reliable qualitative estimate of the dependence of the vapor pressure and the heat of vaporization of the plasticizer from polymer, the vapor pressure of butyl acetate and m-xylene over PVC plasticized by them was studied by a static method over the whole concentration range of the liquid component in the temperature range 20—50°. For all the systems studied the range of plasticizer concentrations in which the vapor pressure and vaporization heat of the liquid component coincide with the relevant parameters for corresponding pure liquids at the same temperatures is very wide (from 10-15 to 100 mol.%). At the plasticizer concentrations 10—15 mol.%, the vapor pressure over its system decreases sharply and the vaporization heat increases with decreasing concentration of the liquid component. It can be concluded from the experimental data that in the polymer-plasticizer systems studied, at plasticizer concentrations 10—15 mol.%, it appears in the system as a separate phase. With further large decrease of polymer concentration, the systems may assume the form of gels.

---