УДК 541.64:547.458.81

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСЕЙ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ДИЭТИЛФТАЛАТОМ И ПОЛИЭФИРОМ МАРКИ П-514

Рабинович И. Б., Мочалов А. Н., Зарудаева С. С., Хлюстова Т. Б., Кузнецов Г. А., Малинин Л. Н., Фридман О. А.

Ввиду широкого применения пластифицированных ацетатов целлюлозы для изготовления различных полимерных материалов важно изучение совместимости этих полимеров с пластификаторами, а также эффективности последних.

В связи с этим в данной работе получены диаграммы физических состояний смесей диацетата целлюлозы (ДАЦ) с диэтилфталатом (ДЭФ) и ДАЦ с полиэфиром (ПЭ) марки П-514, позволившие определить растворимость жидких компонентов в ДАЦ, а также концентрационные и температурные области высокой эластичности указанных полимерных систем.

Изученный образец ДАЦ содержал 53,2 вес.% связанной уксусной кислоты. Удельная вязкость 0,25%-ного раствора его в смеси метиленхлорида с этанолом в объемном соотношении соответственно 9 : 1 была 0,46; зольность образца 0,05 вес.%.

ДЭФ марки ч. дополнительно очищали по методике [1], фракционировали в колонке при 2,66 *кПа* и отбирали фракцию, кипевшую при 449° К. При 293° К эта фракция ДЭФ имела плотность 11 184 *кг/м*^{3}, т. пл. 269,9±0,1° К, n_D 1,5019, что находится в хорошем соответствии с литературными данными [2, 3].

Образец полиэфира марки П-514 был синтезирован из чистых адипиновой кислоты, 1,4-бутандиола и этиленгликоля при соотношении спиртов 1 : 1. Полученный и очищенный образец ПЭ с *М*-680 был хроматографически чистым.

Для приготовления смесей ДАЦ с пластификаторами, содержащих >40 мол.% жидкого компонента, точно взвешенные количества компонентов смешивали и 6 час. термостатировали при 420° К. Для получения образцов ДАЦ с содержанием <40 мол.% пластификатора по отношению к соответствующей смеси полимера и пластификатора с целью равномерного распределения последнего добавляли пяти — десятикратный объем (по отношению к пластификатору) смеси метиленхлорида с этанолом в соотношении 9 : 1 и тщательно перемешивали. Затем метиленхлорид и этанол удаляли упариванием и пластифицированные образцы ДАЦ термостатировали 6 час. при 420° К. После этого все изученные образцы ДАЦ — пластификатор в течение нескольких суток выдерживали при комнатных температурах.

Диаграммы физических состояний двух исследованных систем построены на основании калориметрических данных о температурной зависимости теплоемкости C_p ряда образцов каждой из описанных выше смесей полимер — пластификатор, а также чистых ДАЦ и ПЭ по методу, изложенному в работах [4—7]. Теплоемкость ДЭФ описана в работе [3].

Теплоемкость смесей и ПЭ измеряли в вакуумном адиабатическом калориметре [8] с точностью 0,3—0,5%.

Перед измерениями теплоемкости каждый образец охлаждали до 80° К со скоростью 7—10 *град/мин*. При этом застекловывался как раствор пластификатора в полимере, так и избыток жидкого пластификатора, если он был в образце. При последующем медленном нагревании (0,3—0,4 *град/мин*) в процессе измерения теплоемкости происходило расстеклование той и другой фаз *. При этом в случае присутствия избытка пластификатора в образце образовавшаяся переохлажденная жидкость его закристаллизовывалась несколько выше температуры стеклования T_c. После повторного охлаждения до 80° К образцов, в которых избыток пластификатора находился уже в виде кристаллов, и последующего нагревания их расстеклование полимерного раствора было выражено слабее, чем до кристалли-

* Как показано в работах [4—7] и как следует из данной работы, в случае хорошо растворимого и эффективного пластификатора насыщенный раствор его в полимере расстекловывается практически в том же интервале температур, что и чистый пластификатор.

зации пластификатора (рис. 1), так как в этом случае расстекловался только раствор ДЭФ в ДАЦ.

При нагревании от T_c до 300° К в процессе измерения теплоемкости образцов, не содержавших нерастворенного в полимере избытка пластификатора, никаких переходов не наблюдали (рис. 2).

Для образцов, содержавших такой избыток (ранее закристаллизовавшийся), на кривых $C_p=f(T)$ при температурах, близких к температурам плавления чистых пластификаторов, наблюдался резкий подъем и разрыв кривой, соответствовавшей плавлению (рис. 1).

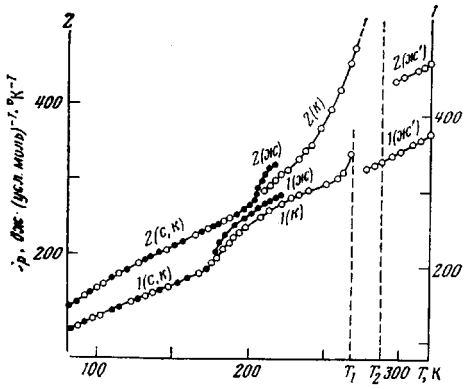

Рис. 1

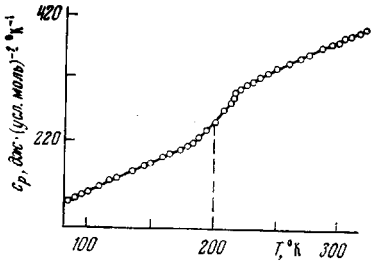

Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости образцов смесей ДАЦ–ДЭФ (*1*) и ДАЦ–ПЭ (*2*), содержащих 68,5 и 60,3 мол.% ДЭФ и ПЭ соответственно (проявляется расстеклование системы и плавление фазы пластификатора)

с — Стеклообразный раствор пластификаторов в ДАЦ и стеклообразный пластификатор; к — стеклообразный раствор пластификатора в ДАЦ и кристаллический пластификатор; *ж* — высокоэластический раствор жидкого компонента в ДАЦ и переохлажденный пластификатор; *ж'* — высокоэластический раствор жидкого компонента в ДАЦ и жидкий пластификатор

Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости образца системы ДАЦ–ДЭФ, содержавшего 48,8 мол.% ДЭФ (проявляется только стеклование, обозначенное пунктиром) T_c=199° К

Методом непрерывного ввода энергии в адиабатических условиях определяли количество ее, потребовавшееся для плавления избытка пластификатора в ДАЦ. По величине этой энергии и удельным энтальпиям плавления чистых пластификаторов рассчитали количество пластификатора, которое закристаллизовалось в каждом образце*. По соответствующим результатам, зная общее количество пластификатора в каждом образце и количество полимера в нем, определили растворимость λ пластификаторов в ДАЦ в весовых процентах (формула (1)) и в мольных процентах (формула (2))

$$\lambda' = \frac{mc_1 - 100q/\Delta h}{m - q/\Delta h} \qquad (1)$$

$$\lambda = \frac{\lambda' M_2}{\lambda' M_2 + M_1(100-\lambda')} \cdot 100 \qquad (2)$$

где m — масса образца смеси полимер — пластификатор, *г*; c_1 — весовая доля жидкого компонента в нем; q — энтальпия плавления массы кристаллов жидкого компонента в образце, *дж*; Δh — энтальпия плавления данной жидкости в чистом виде, *дж/г*; M_1 и M_2 — мольные массы жидкого компонента и повторяющегося звена полимера соответственно.

Исходные данные и результаты расчета растворимости приведены в таблице. Как следовало ожидать, по данным для образцов полимер — пла-

* Удельная энтальпия плавления ДЭФ, по данным работы [3], 80,9±3 *дж/г*. Для ПЭ эта величина определена в данной работе. Она составляет 77,8±3 *дж/г*.

стификатор одной и той же системы с разным общим содержанием пластификатора получается одинаковый результат по растворимости жидкого компонента в полимере (у разных образцов различается только масса жидкой или кристаллической фазы пластификатора). Из таблицы видно также, что метод получения указанных образцов (непосредственное смешение компонентов или разбавление смесей метиленхлоридом и этанолом, которые после удалялись) не оказал влияния на результаты по растворимости.

Данные опытов по определению растворимости диэтилфталата и полиэфира в образце диацетата целлюлозы

Масса образца, $m \cdot 10^{-3}$, *кг*	Содержание пластификатора в образце, мол.%	Энтальпия плавления избытка пластификатора в образце, *дж*	Растворимость пластификатора в полимере, мол.%
	ДАЦ – ДЭФ, т. пл. 269,9° К		
3,277	68,5	51,7	60,4
2,882	64,0	22,8	59,9
			60,1±0,3
	Система ДАЦ – ПЭ, т. пл. 287,0° К		
5,142	30,6	71,4	10,4
5,133	36,6	92,5	11,5
6,390	60,3	232,0	10,5
			10,8±0,5

Таким образом, было найдено, что около соответствующих температур плавления пластификаторов их растворимость в ДАЦ составляет 60,1±0,3 мол.% (56,5±0,3 вес.%) для ДЭФ и 10,8±0,5 мол.% (10,4±±0,5 вес.%) для полиэфира. Взаимную растворимость компонентов системы ДАЦ – ДЭФ изучили политермическим методом Алексеева аналогично [9].

На рис. 1 и 2 приведены типичные кривые $C_p=f(T)$ для образцов смесей ДАЦ – ДЭФ с недостатком и избытком ДЭФ относительно его растворимости и в качестве примера – кривая теплоемкости образца смеси ДАЦ – ПЭ, содержащего избыток пластификатора. По полученным данным о стекловании изученных смесей, растворимости пластификаторов в полимере и температурах плавления кристаллической фазы пластификаторов в полимерной системе были построены диаграммы физических состояний систем ДАЦ – ДЭФ и ДАЦ – ПЭ (рис. 3 и 4). Основными элементами диаграмм являются кривые стеклования полимерных растворов, взаимной растворимости компонентов и плавления фазы пластификатора. На диаграмме ДАЦ – ДЭФ (рис. 3) область *1* однофазна и представляет собой гомогенный стеклообразный раствор ДЭФ в ДАЦ. Область *2* двухфазна – тот же раствор и стеклообразный или кристаллический пластификатор в зависимости от предыстории образца и концентрации ДЭФ. Область *3* двухфазна – высокоэластический раствор ДЭФ в ДАЦ и кристаллический ДЭФ. Область *4* также двухфазна – раствор ДЭФ в ДАЦ и раствор полимера в пластификаторе. Область *5* – гомогенная смесь ДЭФ и ДАЦ, переходящая, по-видимому, от высокоэластического состояния при больших концентрациях ДАЦ к студнеобразному или жидкому состоянию при малом содержании полимера.

На диаграмме ДАЦ – ПЭ (рис. 4) в области *1* система представляет собой гомогенный раствор ПЭ в ДАЦ. Область *2* двухфазна – стеклообразный раствор ПЭ в ДАЦ и стеклообразный или кристаллический ПЭ в зависимости от предыстории образца. Область *3* тоже двухфазна – высокоэластический раствор ПЭ в ДАЦ и кристаллический ПЭ. Однако для полноты диаграммы нужны дополнительные данные о взаимной растворимости ПЭ в ДАЦ. Соответствующая кривая может разделить область *4*

на две области: 1) двухфазная — раствор ПЭ в ДАЦ и ДАЦ в ПЭ; 2) гомогенная область неограниченной взаимной растворимости компонентов.

Из сравнения концентрационных зависимостей T_c изученных смесей видно, что полиэфир пластифицирует ДАЦ много эффективнее, чем ДЭФ. Введение примерно 11 мол.% ПЭ в ДАЦ вызывает понижение T_c на 210° К, тогда как для такого же понижения T_c системы ДАЦ — ДЭФ требуется ввести в ДАЦ ~50 мол.% ДЭФ.

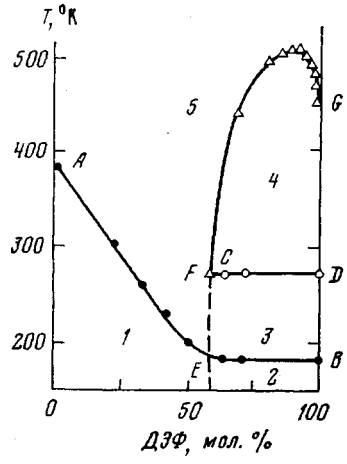

Рис. 3

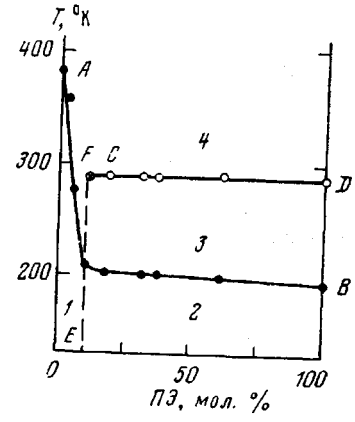

Рис. 4

Рис. 3. Диаграмма физических состояний системы ДАЦ—ДЭФ:
AB — зависимость $T_c=f(N)$, где N — содержание ДЭФ, мол.%; *CD* — зависимость $T_{пл}=f(N)$, где $T_{пл}$ — температура плавления жидкого компонента; *EFG* — кривая взаимной растворимости компонентов

Рис. 4. Диаграмма физических состояний системы ДАЦ—ПЭ:
AB — зависимость $T_c=f(N)$; *CD* — зависимость $T_{пл}=f(N)$; *EF* — левая ветвь кривой взаимной растворимости компонентов

В то же время известно, что введение 11 мол.% ПЭ в ДАЦ недостаточно для получения необходимого комплекса физико-механических свойств системы. В связи с этим можно предположить, что для одновременного сильного понижения T_c и достижения необходимого комплекса физико-механических свойств системы ее целесообразно пластифицировать смесью ДЭФ и ПЭ. Для определения соответствующего оптимального соотношения пластификаторов нужно изучить диаграммы физических состояний систем ДЭФ — ПЭ и ДАЦ — ПЭ — ДЭФ, а также физико-механические свойства последней.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского
Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетических смол

Поступила в редакцию
17 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс*, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
2. *К. Тиниус*, Пластификаторы, «Химия», 1964.
3. *S. S. Chang, J. A. Horman, A. B. Bestul*, J. Res. Nat. Bur. Standards, *A71*, 293, 1967.
4. *И. Б. Рабинович, Л. Я. Мартыненко, Ю. В. Овчинников*, Высокомолек. соед., *Б12*, 696, 1970.
5. *И. Б. Рабинович, Л. Я. Мартыненко, М. С. Шейман, Ю. В. Овчинников, Н. В. Карякин, С. С. Зарудаева*, Труды по химии и химической технологии, Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1972, вып. 2, стр. 98.
6. *И. Б. Рабинович, С. С. Зарудаева, А. Н. Мочалов, Н. В. Лукьянова, Е. Б. Пегова, Т. Б. Хлюстова, В. Ф. Урьяш*, Труды по химии и химической технологии, Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1974, вып. 1, стр. 118.

7. *И. Б. Рабинович, А. Н. Мочалов,* Тезисы докладов на II Всесоюзной конференции по термодинамике органических соединений, Горький, 1976, стр. 66.
8. *Б. В. Лебедев, В. Я. Литягов,* Термодинамика органических соединений, Межвузовский сборник, Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1976, вып. 5, стр. 89.
9. *С. П. Папков, В. А. Каргин, З. А. Роговин,* Ж. физ. химии, *10*, 607, 793, 1937.

УДК 541(64+127)

КИНЕТИКА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ АВТООКИСЛЕНИЯ ТВЕРДОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б.

Начальную стадию автоокисления твердого полиолефина при достаточно больших давлениях O_2 можно описать следующей принципиальной схемой:

$$\text{инициирование} \rightarrow R\dot{O}_2 \qquad (w_0$$

$$R\dot{O}_2 + RH \xrightarrow{+O_2} \alpha ROOH + R\dot{O}_2 + \text{кислородсодержащие продукты} \qquad (k_2)$$

$$ROOH \rightarrow R\dot{O}_2 \qquad (k_{ин} = 2\delta k_3)$$

$$R\dot{O}_2 + R\dot{O}_2 \rightarrow \text{продукты} \qquad (k_6)$$

(здесь α — выход гидроперекиси на моль поглощенного кислорода, w_0 — скорость генерации активных радикалов в процессах, отличных от распада ROOH, k_3 и δ — соответственно константа скорости распада ROOH и вероятность выхода радикалов из клетки в этом процессе). Пренебрегая расходом окисляемого субстрата RH и накапливаемой гидроперекиси (последнее возможно при малых степенях превращения, когда $[ROOH] \ll \frac{2k_2^2\delta\alpha^2[RH]^2}{k_3k_6}$), в квазистационарном приближении для $R\dot{O}_2$ получаем для скорости поглощения O_2

$$w_{O_2} = -\frac{d[Q_2]}{dt} = \frac{\alpha k_2^2 k_{ин}[RH]^2 t}{2k_6} + \frac{k_2[RH]\sqrt{w_0}}{\sqrt{k_6}} \qquad (1)$$

В последние годы были определены все параметры, необходимые для описания кинетики окисления твердого ПП при помощи уравнения (1). Отношение констант $k_2/\sqrt{k_6}$ достаточно надежно измерено из кинетики инициированного окисления в широком интервале температур [1]. Недавно было, однако, показано, что как величина k_6 [2], так и параметр $k_2/\sqrt{k_6}$ [3] существенно зависят от степени окисления полимера, особенно при малых степенях окисления. Что касается величины $k_{ин}$, которая определена с помощью метода ингибиторов в работах [1, 4], то она, по-видимому, несколько меняется при изменении условий окисления [4, 5]. Величина α измерена только при сравнительно высоких температурах и глубоких степенях превращения, в этих условиях параметр α оказывается существенно меньшим единицы [4, 6]. Наибольшие трудности возникают при оценке величины w_0. Экстраполяция значений w_0, измеренных в работе [7] при 107–132°, на более низкие температуры приводит к неразумно большим величинам w_0 [3]. С другой стороны, как показано в работе [8], при низких температурах процесс автоокисления твердого ПП первоначально развивается не равномерно по объему аморфной фазы полимера, а преимущественно в локальных областях вокруг случайно попавших в ПП макрочастиц металлов. Это обстоятельство, конечно, затрудняет кинетическое рассмотрение начальной стадии окисления.

Априори неясно, могут ли известные из литературы кинетические параметры быть использованы для описания процесса автоокисления твердого ПП при малых глубинах превращения. Выяснению этого вопроса посвящена настоящая работа.