

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXII

1980

№ 4

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:536.7

ОБ ОЦЕНКЕ СОВМЕСТИМОСТИ И ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР — ПЛАСТИФИКАТОР

Абдеев Н. Н., Чалых А. Е., Мойса Ю. Н., Барштейн Р. С.

Представлены сравнительные результаты по фазовому состоянию в системах поливинилхлорид — полиэфирные пластификаторы, полученные методами оптической интерферометрии, ЯМР, термооптическим, термомеханическим и по точкам помутнения. Показано, что растворимости компонентов, определенные разными методами, совпадают между собой.

В данной работе на примере систем ПВХ — полиэфирные пластификаторы (ПЭП) проведено сопоставление информации о фазовом равновесии, получаемой различными методами — оптической интерферометрии, ЯМР, термооптическим, термомеханическим и по точкам помутнения.

В качестве объектов исследования были использованы ПВХ ($C-70$) с $T_g=80^\circ$ и ПЭП, полученные на основе гликолей и эфиров дикарбоновых кислот [1]. Характеристики полиэфирных пластификаторов приведены в таблице. В работе использовали главным образом интерференционный микрометр [2]. Он основан на явлении многолучевой интерференции в оптическом клине и позволяет получать ин-

Характеристики полиэфирных пластификаторов

Пластификатор	M	Кислотное число, мг КОН/г	Гидро-сильное число, %	ВКТР, $^\circ\text{C}$	T_p
Поли(нейлонопентилгликольсукинат) (ПНЯ)	1170	0,9	2,5	210	150
Поли(нейлонопентилгликольадипинат) (ПНА)	1570	1,8	2,0	170	135
Дибутиловый эфир полидиэтилен-гликолльадипинат (ПДЭА)	800	1,8	0,3	185	140

формацию о распределении состава бинарной системы в зоне взаимодиффузии компонентов ПВХ и ПЭП, приведенных в контакт. Методики проведения опытов, обработки интерферограмм и построения кривых распределения концентрации не отличались от описанных ранее [2, 3]. Измерения выполнены в интервале температур 40 — 200° .

Типичные кривые распределения состава в зоне взаиморастворения ПВХ и ПЭП приведены на рис. 1. Можно видеть, что в случае полного совмещения компонентов ($T > \text{ВКТР}$) в зоне диффузии возникает ряд непрерывных растворов переменной концентрации. При частичном совмещении ($T < \text{ВКТР}$) имеет место фазовая граница раздела, отделяющая области растворов ПВХ в ПЭП (I) и ПЭП в ПВХ (II). Вблизи фазовой границы по обе стороны от нее в системах устанавливаются при данных условиях значения растворимостей компонентов друг в друге, близкие к равновесным [3]. Эти значения, определенные при различных температурах, были использованы для построения диаграмм фазового состояния (рис. 2, кривая 3). Измерения проводили на пленках ПВХ толщиной 100—150 $\mu\text{мм}$, полученных прессованием при 135° и давлении 50 атм.

Критические температуры растворения T_p частиц ПВХ в ПЭП определяли термооптическим методом [4]. За T_p принимали минимум на зависимости интенсивности поляризованного света, проходящего через дисперсию полимера в пластификаторе от температуры. Для этого ПВХ смешивали с пластификаторами в соотношении 1:9 вес. ч. и с помощью ФЭУ-10 регистрировали интенсивность проходящего поляризованного света. Опыт проводили в скрепленных николях при повышении

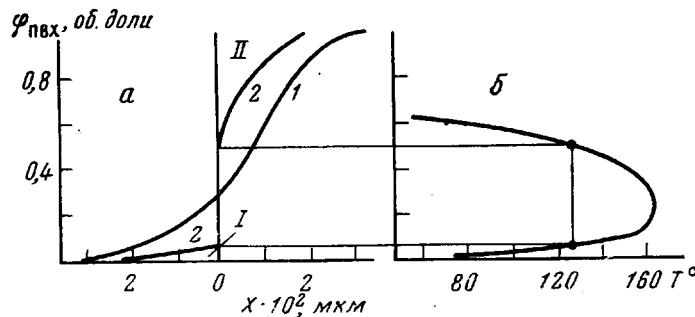


Рис. 1. Кривые распределения состава в зоне взаимодиффузии системы ПВХ-ПНА при полном (1) и частичном (2) совмещении компонентов (а) и диаграмма состояния системы ПВХ-ПНА (б)

температуры со скоростью 0,5 град/мин. Аналогичные измерения (но при других составах растворов) проводили, фиксируя с помощью нефелометра моменты появления и исчезновения помутнения пленок пластифицированного ПВХ.

О совместимости компонентов также судили по концентрационным зависимостям температур стеклования T_c смесей и временам спин-спиновой релаксации T_2 . Температуру стеклования растворов определяли традиционным термомеха-

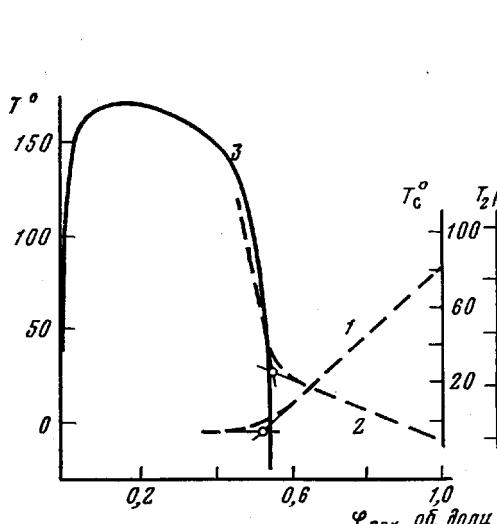


Рис. 2

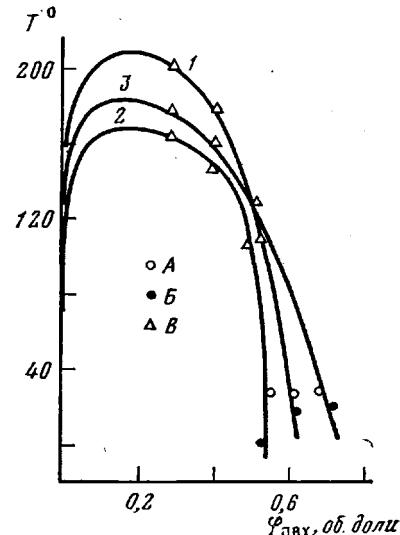


Рис. 3

Рис. 2. Определение температур расслоения системы ПВХ-ПНА по изменению T_c (1) и T_2/T_{20} (2) от состава смеси

T_{20} — время спин-спиновой релаксации ПНА. Для сравнения сплошной линией (3) дана биномиальная, полученная интерференционным методом

Рис. 3. Диаграмма фазового состояния в системах ПВХ-ПНЯ (1), ПВХ-ПНА (2) и ПВХ-ПДЭА (3). Кривые — данные интерференции, точки — данные ЯМР (A), термомеханического метода (Б) и по точкам помутнения (B)

ническим методом [5]. Молекулярную подвижность пластификаторов в смеси оценивали на импульсном ЯМР-спектрометре SXP-100 (88 Mec) фирмы «Брукер». Время T_2 полизифирного пластификатора в полимере определяли при комнатной температуре по импульсной программе Solid-echo 90-τ-90₉₀ [6]. Образцы для измерения T_c и T_2 получали по ступенчатому температурно-временному режиму: смешивали ПВХ с ПЭП при комнатной температуре, жгли при 90° в течение 30 мин, а затем вальцевали при 160° в течение 15 мин. Перед проведением измерений образцы вакуумировали. Измерения проводили на пленках толщиной 500 μm .

Полученные в результате исследований данные по фазовому равновесию приведены в таблице и на рис. 2, 3. Можно видеть, что найденные значения совместимостей компонентов при отдельных температурах методами термомеханики, ЯМР, по точкам помутнения совпадают с соответствующими величинами, полученными

интерференционным методом. В то же время T_p частиц ПВХ в ПЭП на 20–50° ниже ВКТР и температуры, соответствующей концентрационной точке на бинодали диаграммы состояния (рис. 3, таблица). Это, вероятно, связано с недостаточно высокой чувствительностью системы регистрации, использованной в термооптическом методе, к возникающему в исследуемой системе градиенту показателя преломления в сравнении с интерференционным методом; в основу которого он положен.

Системы ПВХ–ПЭП относятся к системам с ВКТР (таблица). Значения ВКТР, размеры двухфазных областей, характер температурных зависимостей растворимостей определяются молекулярной массой и химической природой пластификаторов. Так, пластификатор ПНА характеризуется большой совместимостью с ПВХ и имеет меньшую ВКТР, чем ПНЯ. Промышленный пластификатор ПДЭА в области высоких температур (ВКТР=155°) занимает промежуточное положение между ПНЯ и ПНА. Однако при понижении температуры последовательность расположения пластификаторов по их совместимости с ПВХ изменяется. В этой области температур ($T < 120$) совместимость ПДЭА с ПВХ наименьшая среди исследованных ПЭП.

Таким образом, значения растворимостей компонентов для исследованных систем полимер – пластификатор, определенные разными методами, совпадают между собой в пределах ошибок измерений. Учитывая, что использованные методы обладают различной локальной чувствительностью и связаны с измерением разных параметров дисперсных фаз, можно полагать, что их совокупность существенно расширит наши представления о кинетике и фазовом равновесии в полимерных системах.

Институт физической химии
АН СССР
Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
30 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Барштейн, П. З. Ли, Пласт. массы, 1967, № 9, 30.
2. А. Е. Чалых, Физико-химические методы исследования полимеров, «Знание», 1975, сб. 8, стр. 47.
3. А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., A17, 2603, 1975.
4. Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Палихов, Высокомолек. соед., A10, 1480, 1968.
5. И. Ф. Кайминь, Пласт. массы, 1966, № 5, 62.
6. Л. Я. Ченборисова, В. С. Ионкин, А. И. Маклаков, В. А. Воскресенский, Высокомолек. соед., 8, 1810, 1966.

ON THE EVALUATION OF COMPATIBILITY AND PHASE EQUILIBRIUM IN POLYMER-PLASTICIZER SYSTEM

Avdeev N. N., Chalykh A. Ye., Moisa Yu. N., Barshtein R. S.

Summary

The comparative results on the phase state in the systems polyvinylchloride/plasticizers of polyester type obtained by optical interferometry, NMR-spectroscopy, thermo-optical and thermomechanical methods and by cloud points have been given. The coincidence of components solubilities determined by different methods is shown.

УДК 541.64:543.544

МЕТОД НОМОГРАММ ДЛЯ УЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ЭФФЕКТА В ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Подосенова Н. Г., Рожкова В. Ф.

Описан метод коррекции моментов молекулярно-массового распределения на концентрационный эффект с использованием предварительно построенных номограмм. Метод номограмм не требует повторения анализов при разных концентрациях. Приведены примеры коррекции и оценена погрешность метода.

Известно, что форма хроматограммы и ее координаты зависят от концентрации с анализируемого вещества. Корреляция результатов расчета моментов ММР может быть проведена путем экстраполяции этих моментов к нулевой концентрации [1]. Учет концентрации может быть также выполнен, если для расчета моментов ММР