

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД — ПЛАСТИФИКАТОРЫ

*Суворова А. И., Андреева В. М., Иканина Т. В.,
Зырянова Л. К., Соркина И. И., Тагер А. А.*

Диаграммы фазового равновесия пластифицированных систем имеют большое практическое значение, поскольку они дают прямую информацию о температурном диапазоне взаимной растворимости компонентов и о температурах фазового разделения системы, т. е. потере ею устойчивости.

Для ПВХ, одного из наиболее часто пластифицируемых полимеров, полные фазовые диаграммы систем полимер — пластификатор отсутствуют. Известна лишь одна работа [1], в которой определена взаимная смешиваемость ПВХ с двумя пластификаторами в ограниченном диапазоне составов.

Цель данной работы — получение полных фазовых диаграмм ПВХ, пластифицированного семью промышленными пластификаторами, характеристики которых приведены в таблице. Пять из них представляли сою при комнатных температурах жидкости, стекающиеся при охлаждении; два — кристаллические вещества. Полученные фазовые диаграммы сопоставляли с температурами стеклования T_c пластифицированных систем.

Исследовали ПВХ марки С-70 с $M=83\,000$ (определен по вязкости растворов в ТГФ) и промышленные пластификаторы, представленные Научно-производственным объединением «Пластмассы», которые дальнейшей очистке не подвергались.

Пластифицированные системы, содержащие полимер до 5 вес. %, готовили в запаянных ампулах при прямом смешении компонентов. Концентрированные системы формовали в виде пленок при 170° под давлением 150 кГ/см^2 .

Температуры фазового разделения для разбавленных систем определяли по методу Алексеева (метод точек помутнения), при медленном (5 град/час) охлаждении и нагревании. О фазовом разделении концентрированных систем судили по равновесной степени набухания пленок в каждом пластификаторе при постоянных температурах. T_c пластифицированных систем определяли по деформации сжатия на частотном приборе Александрова — Гаева [2] при частоте 1 мин^{-1} .

Характеристика пластификаторов

Образец, №	Пластификатор	Химическая формула	M	ρ , г/см ³ , (25°)	T_c	$T_{пл}$
1	Ди-(2-этилгексил) сукцинат	$C_8H_{17}OCO(CH_2)_2COOC_8H_{17}$	340	0,944	-62	-
2	Ди-(2-этилгексил) адипинат	$C_8H_{17}OCO(CH_2)_4COOC_8H_{17}$	368	0,921	-56	-
3	Ди-(2-этилгексил) азелайнат	$C_8H_{17}OCO(CH_2)_7COOC_8H_{17}$	414	0,914	-51	-
4	Ди-(2-этилгексил) себацинат	$C_8H_{17}OCO(CH_2)_8COOC_8H_{17}$	424	0,913	-43	-
5	Ди-2-этилгексиловый эфир 1,10-декандикарбоновой кислоты	$C_8H_{17}OCO(CH_2)_{10}COOC_8H_{17}$	454	0,908	-35	-
6	Трифенилfosfat	$\begin{array}{c} O-C_6H_5 \\ \\ O-P-O-C_6H_5 \\ \\ O-C_6H_5 \\ \\ O-C_6H_4-C_6H_5 \end{array}$	326	1,201 (при 60°)	-	49,5
7	Три-Р-тет-бутилфенил-fosfat	$\begin{array}{c} O-C_6H_4 \\ \\ O-P-O-C_6H_4-C_6H_5 \\ \\ O-C_6H_4-C_6H_5 \\ \\ O-C_6H_4-C_6H_5 \end{array}$	422	-	-	98,0

На рис. 1 представлены фазовые диаграммы и кривые концентрационной зависимости T_c изученных систем, определенных в области высоких содержаний полимера. Из рис. 1, а следует, что для всех систем, пластифицированных эфирами дикарбоновых кислот, наблюдаются фазовые диаграммы, характерные для жидкостного расслоения с верхними критическими температурами растворения (ВКТР). При охлаждении в большинстве случаев образуются студни. По мере увеличения числа неполярных групп в молекулах пластификатора (при переходе от сукцинатов к себацинату) ВКТР закономерно возрастает и температурная область гомогенного смешения уменьшается.

Для системы, содержащей в качестве пластификатора ди-2-этилгексиловый эфир 1,10-декандикарбоновой кислоты, ВКТР лежит в области температур выше температуры химического разложения ПВХ, и нам не удалось ее определить.

Фазовые диаграммы, представленные на рис. 1, б, состоят из двух участков. Первый из них, лежащий в

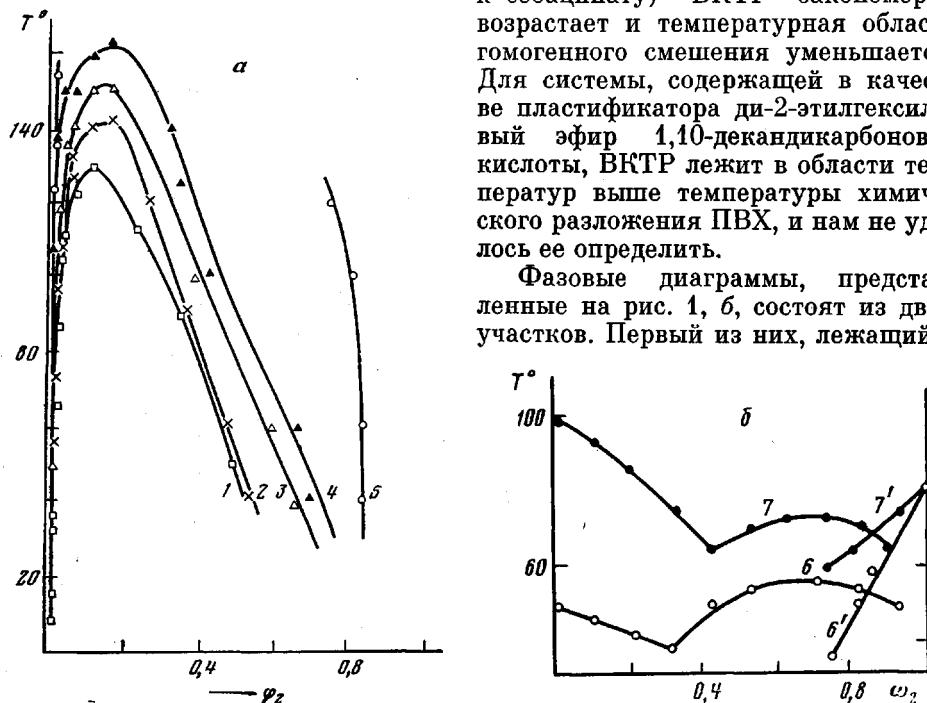


Рис. 1. Фазовые диаграммы ПВХ, пластифицированного ди-2-этилгексиловыми эфирами янтарной (1), адипиновой (2), азелайновой (3), себациновой (4), 1,10-декандикарбоновой (5) кислот (а) и фосфатами: трифенилфосфатом (6), три-Р-*tert*-бутилфенилфосфатом (7) (б); 6', 7' – концентрационная зависимость температур стеклования соответствующих систем

области больших концентраций пластификатора, является кривой ликвидуса, отвечающей выделению кристаллов пластификатора, что было подтверждено микрофотоснимками расслоившихся систем. Правая ветвь диаграммы – это бинодаль, отвечающая жидкостному расслаиванию; кристаллическая фаза полимера нами не обнаружена. С увеличением неполярной части в молекуле фосфата (введение бутильного радикала) ВКТР возрастает, т. е. гомогенная область уменьшается.

Из сравнения рис. 1, а и б следует, что область гомогенного смешения по температуре значительно шире (ВКТР ниже) у систем, пластифицированных изученными фосфатами, по сравнению с эфирами дикарбоновых кислот. Следовательно, первые растворяют ПВХ лучше, чем вторые. Это объясняется в основном присутствием в молекулах данных фосфатов ароматических колец, π -электроны которых взаимодействуют с 3d-свободными орбиталами атомов хлора ПВХ с образованием донорно-акцепторных связей. Это $\pi-d$ -электронное взаимодействие накладывается на дисперсионное и диполь-дипольное взаимодействия. (Последнее возможно между

группами $\text{C}=\text{Cl}$ ПВХ и группами $\text{O} \leftarrow \text{P} \rightleftharpoons \text{O}$, $\text{P} \rightarrow \text{O}$ пласти-

фикаторов.) Введение трех бутильных радикалов в молекулу фосфата создает пространственные затруднения для взаимодействия 3d-свободных орбиталей атомов хлора с p-орбиталями пластификатора, что приводит к ухудшению взаимодействия компонентов и возрастанию ВКТР.

Однако по концентрации область гомогенного смешения больше у систем, пластифицированных эфирами дикарбоновых кислот (за исключением эфира 5, таблица). При низких температурах последние образуют гомогенные прозрачные студни, при $T > T_c$ это гомогенные эластические студни второго типа по классификации Папкова [3]. При этих же температурах и составах системы, содержащие фосфаты, являются гетерогенными.

На рис. 2 в более крупном масштабе представлена концентрационная зависимость T_c пластифицированного ПВХ в области малых содержаний пластификатора. При очень малых содержаниях пластификатора наиболее сильный пластифицирующий эффект оказывают вещества, хуже совмещающиеся с ПВХ. Это характерно для межструктурной пластификации [4]. Наиболее четко последнее проявляется для пластификатора 5, введение которого в больших количествах не изменяет T_c системы. Насыщение на кривой $T_c = f(\varphi_2)$ совпадает по составу с фазовым расслоением системы. Такая же зависимость наблюдается и для пластификатора 4. Можно предположить, что это будет иметь место для каждой системы при приближении к бинодали. При больших количествах пластификатора действует механизм молекулярной пластификации и снижение T_c тем больше, чем лучше совмещается ПВХ с пластификаторами ($2 > 3 > 4 > 5$).

На рис. 2 в более крупном масштабе представлена концентрационная зависимость T_c пластифицированного ПВХ в области малых содержаний пластификатора. При очень малых содержаниях пластификатора наиболее сильный пластифицирующий эффект оказывают вещества, хуже совмещающиеся с ПВХ. Это характерно для межструктурной пластификации [4]. Наиболее четко последнее проявляется для пластификатора 5, введение которого в больших количествах не изменяет T_c системы. Насыщение на кривой $T_c = f(\varphi_2)$ совпадает по составу с фазовым расслоением системы. Такая же зависимость наблюдается и для пластификатора 4. Можно предположить, что это будет иметь место для каждой системы при приближении к бинодали. При больших количествах пластификатора действует механизм молекулярной пластификации и снижение T_c тем больше, чем лучше совмещается ПВХ с пластификаторами ($2 > 3 > 4 > 5$).

Рис. 2. Концентрационная зависимость температур стеклования T_c систем ПВХ – ди-2-этилгексиловые эфиры карбоновых кислот:

1 — янтарная, 2 — адипиновая, 3 — азелиновая, 4 — себациновая, 5 — 1,10-декандикарбоновая кислота

Изключение составляет сукцинат, который лучше всего совмещается с ПВХ и меньше понижает T_c , чем пластификатор 2 (таблица). По-видимому, для наилучшего пластифицирующего действия необходим определенный баланс между полярными и неполярными группами, который наиболее благоприятен у эфиров адипиновой кислоты.

В заключение авторы выражают благодарность за предоставленные пластификаторы А. И. Кузленко и Р. С. Барштейну.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
26 XI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Walls, J. Appl. Polymer Sci., 15, 243, 1971.
2. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физики, 9, 1250, 1939.
3. С. П. Папков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», 1974, стр. 255.
4. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьев, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.