

в смеси ПЭ – ПОМ эта зависимость носит экстремальный характер с максимумом около 3% (рис. 3). Подобные изменения T_c наблюдали ранее в смесях ПЭ – полиамид и ПЭ – полистирол [4]. Поскольку содержание граничного слоя в композиции ПЭ – порошкообразный ПОМ значительно меньше, чем в смеси, то его влияние не сказывается на зависимости T_c от концентрации наполнителя (ПОМ).

Таким образом, морфологические особенности (наличие или отсутствие развитого граничного слоя в исследуемых композициях), которые определяются условиями получения, оказывают влияние на температуру стеклования и механические характеристики композиций на основе смесей ПЭ с ПОМ.

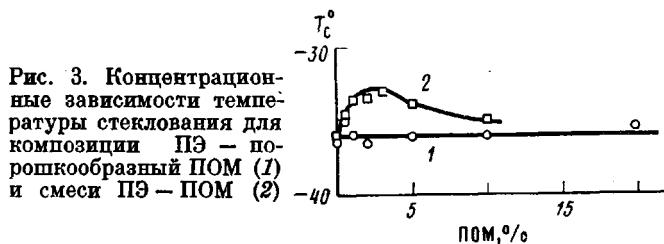


Рис. 3. Концентрационные зависимости температуры стеклования для композиции ПЭ – порошкообразный ПОМ (1) и смеси ПЭ – ПОМ (2)

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Лебедев, Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., А17, 148, 1975.
2. Ю. С. Липатов, В. Ф. Родосицкий, Е. В. Лебедев, Г. П. Святченко, В. Ф. Бабич, Докл. АН УССР, 8, 715, 1976.
3. Ю. С. Липатов, А. Е. Файнерман, О. В. Анохин, Докл. АН СССР, 231, 381, 1976.
4. Ю. С. Липатов, Е. П. Мамуня, Г. Я. Боярский, В. А. Вонсяцкий, Е. В. Лебедев, Высокомолек. соед., Б18, 754, 1976.
5. В. Ф. Шумский, А. С. Дорожкин, Ю. С. Липатов, Е. В. Лебедев, И. П. Гетманчук, Коллоидн. ж., 38, 949, 1976.
6. Т. Н. Соголова, М. С. Акугин, Д. Я. Цванкин, Б. Г. Муджири, А. Ш. Чердабаев, Высокомолек. соед., А17, 2505, 1975.
7. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Грищенко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
8. Е. В. Лебедев, Ю. С. Липатов, Л. И. Безрук, В сб. Новые методы исследования полимеров, «Наукова думка», 1975, стр. 3.
9. В. Н. Кулезнес, В сб. Композиционные полимерные материалы, «Наукова думка», 1975, стр. 93.
10. Ю. С. Липатов, В сб. Смеси и сплавы полимеров, «Наукова думка», 1978, стр. 38.
11. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977.
12. В. В. Шилов, Ю. П. Гомза, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б19, 209, 1977.
13. Л. А. Осинцева, Л. Ю. Златкевич, М. Б. Константинопольская, В. Г. Никольский, В. А. Сокольский, А. В. Крюков, Высокомолек. соед., А16, 340, 1974.
14. В. Г. Никольский, Л. Ю. Златкевич, Л. А. Осинцева, М. Б. Константинопольская, Высокомолек. соед., А16, 2755, 1974.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
26.II.1980

УДК 541.64:536.7

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД – ЛУБРИКАНТ – ПЛАСТИФИКАТОР

Суворова А.И., Мелентьев Ю.И., Белова Л.Н.

При формировании пленок из ПВХ широко используют различные смазки (лубриканты), которые облегчают переработку полимера [1]. Соотношения компонентов в тройных системах полимер – пластификатор – лубрикант подбирают обычно эмпирически и определяют возможностью по-

лучения хорошо формируемой при 170–180° смеси. Однако из хороших в технологическом отношении смесей могут получаться пленки, мутнеющие вследствие расслаивания при температурах эксплуатации. В связи с этим большое значение приобретает исследование фазовых диаграмм многокомпонентных систем, полученных при разных температурах, так как они позволяют определить составы, отвечающие взаимной смешиваемости компонентов.

Задача данной работы — получение диаграммы фазового равновесия тройной системы ПВХ — лубрикант — пластификатор, которая служит

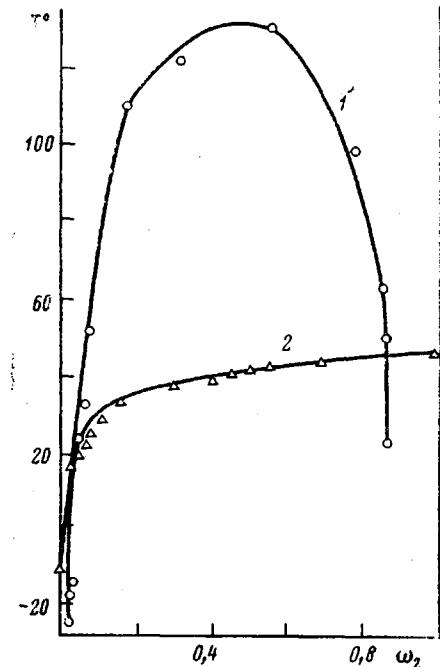


Рис. 1. Фазовые диаграммы двойных систем ПВХ – ДОФ (1), ДОФ – лубрикант (2)

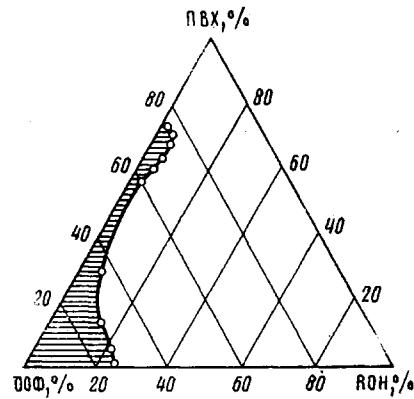


Рис. 2. Фазовая диаграмма тройной системы ПВХ – ДОФ – лубрикант (ROH) при 35° (область гомогенных систем заштрихована)

основой композиции для производства мягких, прозрачных пленок ПВХ. Одновременно с этим необходимо было получить полные диаграммы состояния двойных систем ПВХ – пластификатор, пластификатор – лубрикант, лубрикант – ПВХ, поскольку условия равновесия в более сложной тройной системе во многом определяются поведением двухкомпонентных систем [2].

Исследовали ПВХ марки М-70 ($M=69\,000$, определена по вязкости растворов в циклогексаноне), стабилизированный 3,7 вес.ч. $(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$; пластификатор 2-этилгексилфталат (ДОФ) очищали перегонкой в вакууме; лубрикант представлял собой смесь высших предельных спиртов с числом атомов углерода $n C_{17}-C_{18}$ общей формулы $C_nH_{2n+2}(ROH)$. Т. пл. лубриканта 47°.

Образцы готовили смешением компонентов в вакуумированных ампулах или прессовали в виде пленок под давлением 150 кГ/см² при 130–150°.

Температуры фазового разделения определяли по точкам помутнения растворов, оцениваемым визуально или с помощью нифелометра НФМ, имевшего термостатирующую рубашку. Скорость изменения температуры 5 град/ч.

Для высококонцентрированных систем точки на фазовой диаграмме определяли по равновесной степени набухания при постоянных температурах. Для систем с содержанием ПВХ $\varphi_2=0,2-0,4$ об. доли определяли температуры начала текучести студней, которые могут служить характеристикой фазового разделения [3].

В специальных опытах было показано, что данные разных методов определения температур фазового разделения удовлетворительно совпадают.

Эксплуатационные характеристики полученных из тройных систем пленок ПВХ (прозрачность пленок) определяли на ФЭК-56.

На рис. 1 приведены диаграммы состояния двухкомпонентных систем ПВХ – ДОФ и ПВХ – ROH. Система ПВХ – ROH не была получена, так как без пластификатора лубрикант не смешивается с полимером во всем диапазоне составов и температур (20–180°).

В системе ПВХ – ДОФ наблюдали верхнюю критическую температуру растворения, растворимость улучшалась при повышении температуры. Фазовая диаграмма ДОФ – ROH имеет вид, характерный для низкомолекулярных систем с одним кристаллическим компонентом [2]. Как видно из рис. 1, растворимость ДОФ в ROH в широкой области составов практически не меняется. Для обеих систем характерна плохая смешиваемость компонентов при комнатной температуре.

На рис. 2 приведена фазовая диаграмма тройной системы. Видно, что область гомогенного смешения достаточно мала, но в присутствии пластификатора становится возможным образование термодинамически устойчивой тройной системы с содержанием лубриканта до 3,5 %.

Данные фазовой диаграммы согласуются с результатами определения прозрачности пленок, полученных из тройных систем с разным содержанием лубриканта.

Лубрикант, вес. ч.	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0
Прозрачность пленки, %	81,5	82	76	73	67	60	30

Наилучшую прозрачность пленок наблюдали при содержании лубриканта не более 1,5–2 %. Это же соотношение компонентов обеспечивает хорошие технологические свойства смеси. Увеличение содержания лубриканта улучшает формуемость последней, однако уже при 5 % введенного лубриканта пленки при хранении и эксплуатации мутнеют, на их поверхности появляется тонкий выпотевший слой.

Анализ вещества, выделившегося на поверхности, проведенный с помощью ИК-спектроскопии, показал его идентичность с лубрикантом. В спектре лубриканта и в спектре соксобов с мутных пленок обнаружена четкая полоса поглощения при 3600 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям группы OH, входящей в состав высокомолекулярного спирта. Выделения пластификатора при хранении обнаружено не было.

Таким образом, фазовая диаграмма тройной системы позволяет обоснованно выбирать соотношения компонентов, отвечающие условиям равновесия (или взаимной смешиваемости) и обеспечивающие хорошие эксплуатационные свойства полученных полимерных пленок.

Авторы благодарят А. А. Тагер за внимание и интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», 1972, стр. 172.
2. Л. Финдлей, Правило фаз, ГНТИ, 1932, стр. 404.
3. С. П. Папков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», 1974, стр. 255.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
26.II.1980

Свердловский завод пластмасс

УДК 541.64:547.1'128

О РЕАКЦИИ ОРГАНОСПИРОБИЦИКЛОСИЛАЗАСИЛОКСАНОВ С ДИОЛАМИ

Котрелев Г. В., Жданова Е. А.

Органические и кремнийорганические диолы при взаимодействии с кремнийазотсодержащими гетероциклами образуют полимеры со сравнительно высокими ММ и интересными физико-химическими свойствами [1–4]. Нами изучена реакция 2,2,4,4,8,10-гексафенил-8,10-диметилспиро-