

УДК 541.64:536.7

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИД — ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТЫ

*Котова А. В., Чалых А. Е., Авдеев Н. Н.,
Межиковский С. М.]*

Интерференционным микрометодом изучено состояние фазового равновесия в системах поливинилхлорид — линейные олигоэфиракрилаты типа *n*-этилен- и *n*-оксизэтилендиметакрилатов. Полученные диаграммы фазового состояния для всех исследованных систем характеризуются наличием верхней критической температуры растворения, величина которой зависит от химической природы и молекулярной массы олигомеров. Сравнение экспериментальных и расчетных данных показало, что аналитическое описание фазовых диаграмм удовлетворительно укладывается в рамки теории Флори — Хаггинса. Химическая природа и длина цепи исследованных олигоэфиракрилатов существенно влияют на величину параметра взаимодействия и его зависимость от температуры. Указанные факторы также оказывают влияние на изменение избыточного химического потенциала, энтальпию смешения и некомбинаториальную энтропию смешения.

Структура и комплекс физико-химических и физико-механических свойств композиционных материалов в значительной степени зависят от фазового состояния систем на разных стадиях их получения [1]. Сказанное целиком относится и к системам на основе ПВХ и олигоэфиракрилатов (ОЭА). В отечественной и зарубежной литературе описаны результаты исследований в области модификации ПВХ олигоэфиракрилатами [2—5]. Однако информация о фазовом равновесии таких систем практически отсутствует, что делает невозможным как развитие представлений о механизме формирования, так и прогнозирование фазовой структуры материалов после полимеризации ОЭА в матрице ПВХ.

В данной работе представлены результаты изучения фазового равновесия в системах ПВХ — ОЭА в зависимости от химической природы и длины олигомерного блока последних.

В качестве объектов исследования были использованы ПВХ С-70, очищенный двукратным пересаднением метанолом из 5%-ного раствора в ТГФ при соотношении растворитель : осадитель, равном 1 : 2, $M_w/M_n=1,35$; линейные ОЭА типа *n*-этилендиметакрилатов (ДМЭ) и *n*-оксизэтилендиметакрилатов (ДМОЭ). Характеристики объектов исследования представлены в табл. 1. Все исследованные олигомеры получены по методике, описанной в работе [6], и являются индивидуальными веществами за исключением тридекаоксизэтилендиметакрилата. Для предотвращения полимеризации в процессе исследования в олигомеры вводили ингибитор полимеризации — фентиазин в количестве 0,2 вес. %.

Изучение фазового равновесия проводили интерференционным микрометодом, позволяющим по интерферограммам зоны смешения компонентов рассчитать и построить диаграммы фазового состояния систем. Измерения проводили на пленках ПВХ толщиной 100 мкм, полученных из 5%-ного раствора ПВХ в ТГФ. Растворимость компонентов определяли по составам, устанавливающимся при данной температуре вблизи границы фазового разделения. Методики проведения эксперимента, обработки интерферограмм, построения диаграмм фазового состояния подробно описаны в работе [7].

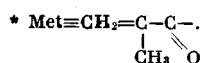
Зависимость температуры стеклования T_g композиций от содержания олигомера изучали традиционным термомеханическим методом [8]. Образцы для испытаний с разным содержанием олигомера готовили из совместных растворов ПВХ и олигомеров в ТГФ с последующим удалением растворителя. Скорость нагревания составляла 0,025—0,033 град/с. В качестве примера на рис. 1 приведена концентрационная зависимость T_g композиций ПВХ с ДМОЭ. Видно, что для всех исследованных олигомеров существует область концентраций, в которой T_g снижается прямо пропорционально объемной доле олигомера ϕ_1 . Концентрации компонентов, при которых появляется отклонение от линейной зависимости ($T_g-\phi_1$), связанное с фазовым расслоением системы, приняты в качестве оценки растворимости компонентов при температуре смешения (193К) и были использованы нами при построении диаграмм фазового состояния систем.

Диаграммы фазового состояния исследованных систем представлены на рис. 2. По классификации Папкова [9], полученные диаграммы характерны для систем с некристаллизующимся полимером, имеющим малую кристалличность и могут быть отнесены к типу А-II. Диаграммы фазового состояния всех исследованных систем асимметричны, сильно смещены в область малых концентраций полимера и характеризуются наличием верхней критической температуры растворения (ВКТР). Положение бинодалей

Таблица 1

Характеристики объектов исследования

Общая формула	n	M	ρ_4^{25} , кг/м ³	$D_{n_{25}}$
ДМОЭ	1	198	1,046	1,4540
n -оксипэтилен- α, ω -диметакрилаты	2	242	1,064	1,4578
Met*-O-(—CH ₂ —CH ₂ —O—) _n -Met	3	286	1,092	1,4605
	4	330	1,100	1,4620
	13	800	1,100	1,4619
ДМЭ	1	198	1,046	1,4540
n -этилен- α, ω -диметакрилаты	2	226	1,025	1,4570
Met—O-(—CH ₂ —CH ₂ —) _n —O—Met	3	254	0,991	1,4596
	5	310	0,964	1,4615
ПВХ —(—CH ₂ —CH—) _n — Cl	1520	95 000	1,385	1,5390



зависит от природы олигомерного блока и его длины. В ряду ДМОЭ увеличение длины олигомерного блока вызывает уменьшение протяженности области полной взаимной растворимости. Отличительной особенностью гомологического ряда ДМЭ является то, что с ростом длины цепи n в исследованном интервале значений положение бинодалей практически не меняется (рис. 2, б).

На рис. 3, а представлена зависимость ВКТР в системах ПВХ — ОЭА от величины n . В ряду ДМОЭ наблюдается рост ВКТР с увеличением длины цепи, в то время как в ряду ДМЭ величина ВКТР остается постоянной. Относительное изменение ВКТР γ в полимер-олигомерных системах по сравнению с ВКТР первого члена гомологического ряда ($n=1$) в зависимости от n представлено на рис. 3, б. В отличие от ранее изученных систем [10] полярный каучук СКН-40 — ДМОЭ, где наблюдается значительный рост ВКТР с увеличением длины олигомерного блока (кривая 2), и СКН-40 — ДМЭ (кривая 1), а также систем неполярный каучук СКИ-3 — ДМЭ, где ВКТР меняется антибатно росту n (кривая 5), в системах ОЭА с ПВХ наблюдаются значительно меньшие изменения ВКТР по сравнению с каучуками (кривые 3, 4). Такая специфика поливинилхлоридных систем объясняется, по-видимому, более сильным межмолекулярным взаимодействием в ПВХ и более высокой плотностью упаковки макромолекул, чем в каучуках.

Приведенные результаты могут быть интерпретированы в рамках теории Флори — Хаггинса [1]. Преобразовав уравнения бинодали, полученные при условии равенства химических потенциалов первого и второго компонентов в сосуществующих фазах, получено соотношение, связывающее параметр взаимодействия χ_{12} с составами сосуществующих фаз (φ_1' , φ_2' и φ_1'' , φ_2'')

$$\chi_{12} = \frac{\ln \frac{\varphi_1'}{\varphi_1''} + (1-x_1/x_2)(\varphi_2' - \varphi_2'')}{x_1[(\varphi_2'')^2 - (\varphi_2')^2]}$$

где x_1 и x_2 — степени полимеризации олигомера и полимера соответственно. В расчетах принимали $x_1=1$, $x_2=1520$.

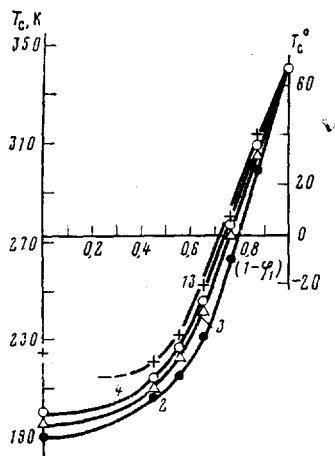


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость температуры стеклования T_g композиций ПВХ – ДМОЭ от содержания олигомера. Цифры у кривых соответствуют величине n в молекуле олигомера

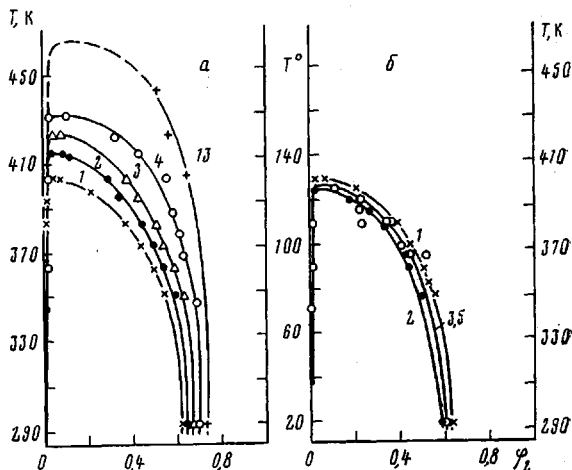


Рис. 2

Рис. 2. Диаграммы фазового состояния систем ПВХ – ДМОЭ (а) и ПВХ – ДМЭ (б). Цифры у кривых соответствуют числу повторяющихся звеньев в молекуле олигомера

Зависимость χ_{12} , рассчитанная по диаграммам фазового состояния для всех исследованных систем, от температуры представлена на рис. 4. В отличие от каучук-олигомерных систем, где χ_{12} изменяется пропорционально $1/T$ во всем интервале составов, в случае ПВХ-олигомерных систем эта зависимость имеет более сложный характер.

В соответствии с теорией Флори – Хаггинса – Скотта были рассчитаны параметры критического состояния. Предельную растворимость ПВХ φ_{2c} оценивали по уравнению

$$\varphi_{2c} = \frac{1}{1 + \sqrt{x_2/x_1}},$$

а параметр взаимодействия в критическом состоянии χ_{12c} – по уравнению

$$\chi_{12c} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{x_1} \right)^{1/2} + \left(\frac{1}{x_2} \right)^{1/2} \right]^2 \quad (1)$$

Результаты расчета представлены в табл. 2. Значения ВКТР_{расч} получены экстраполяцией прямых $(\chi_{12} - 1/T)$ для каждого олигомера к $\chi_{12c} = 0,526$, рассчитанному по уравнению (1). Экспериментальные значения предельных растворимостей компонентов, ВКТР, а также параметров взаимодействия, соответствующих критическому состоянию, достаточно близки к теоретическим.

В соответствии с усовершенствованной теорией Флори [11] параметр взаимодействия зависит от температуры согласно уравнению

$$\chi_{12} = \frac{\overline{\Delta\mu_1^R}}{RT(\varphi_2'')^2} = \frac{\overline{\Delta\mu_1}}{RT(\varphi_2'')^2} - \left[\ln(1 - \varphi_2'') + \left(1 - \frac{1}{x^2} \right) \varphi_2'' \right] \cdot \frac{1}{(\varphi_2'')^2},$$

где $\overline{\Delta\mu_1}$ – изменение химического потенциала олигомера в растворе по сравнению с исходным олигомером, $\overline{\Delta\mu_1^R}$ – избыточный химический потенциал олигомера, который включает энтальпию смешения $\overline{\Delta\overline{H}_1^R}$ и некомбинаториальную энтропию смешения $\overline{\Delta\overline{S}_1^R}$. Следовательно,

$$\overline{\Delta\mu_1^R} = RT\chi_{12}(\varphi_2'')^2 = \overline{\Delta\overline{H}_1^R} - T\overline{\Delta\overline{S}_1^R}$$

Температурная зависимость $\overline{\Delta\mu_1^R}$ (рис. 5) была использована для оценки некомбинаториальной энтропии смешения $\overline{\Delta\overline{S}_1^R}$ (тангенс угла наклона прямых к оси температур), а также величины энтальпии смешения компонентов $\overline{\Delta\overline{H}_1^R}$ (рис. 6).

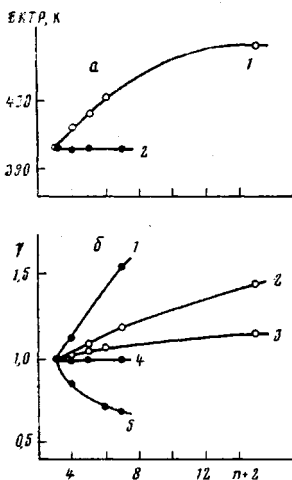


Рис. 3

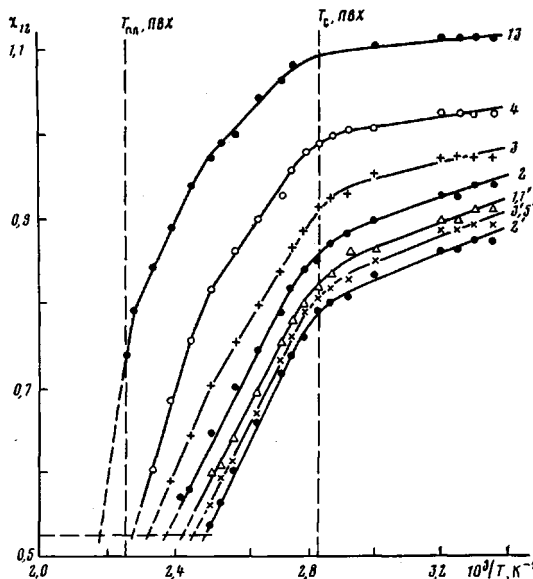


Рис. 4

Рис. 3. а - Зависимость ВКТР в системах ПВХ - ДМОЭ (1) и ПВХ - ДМЭ (2); б - относительное изменение ВКТР $\gamma = \text{ВКТР}_n / \text{ВКТР}_{n=1}$, К в системах СКН-40 - ДМЭ (1), СКН-40 - ДМОЭ (2), ПВХ - ДМОЭ (3), ПВХ - ДМЭ (4), СКИ-3 - ДМЭ (5) от числа повторяющихся звеньев в молекуле олигомеров

Рис. 4. Зависимость χ_{12} от $1/T$ в системах ПВХ - ДМОЭ и ПВХ - ДМЭ (цифры со штрихами). Цифры у кривых соответствуют величине n

В области температур ниже α -перехода ПВХ для олигомеров ряда ДМОЭ величина $\Delta \bar{\mu}_1^R$, характеризующая отклонение системы от состояния идеального раствора, возрастает с увеличением длины олигомерного блока. Величина энтальпии смешения $\Delta \bar{H}_1^R$ с ростом n уменьшается, что свидетельствует об уменьшении энергии взаимодействия между компонентами, при этом падает и величина некомбинаториальной энтропии, которая при $n > 4$ принимает отрицательные значения. Для олигомеров ряда ДМЭ зависимость величин $\Delta \bar{\mu}_1^R$, $\Delta \bar{H}_1^R$, $\Delta \bar{S}_1^R$ от числа повторяющихся звеньев практически отсутствует (рис. 6, а, б).

В области 363–403К для олигомеров ряда ДМОЭ величина $\Delta \bar{\mu}_1^R$ также возрастает с увеличением n . Энтальпия смешения при этом остается постоянной, и рост $\Delta \bar{\mu}_1^R$ достигается за счет уменьшения некомбинаториаль-

Параметры критического состояния системы ПВХ-ОЭА

Таблица 2

Общая формула	n	ВКТР, К		φ_{2c}		χ_{12c}		$\mu^* \cdot 10^3$, Кл·м
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
ДМОЭ	1	403	411	0,04	0,025	0,562	0,526	2,71
	2	415	422	0,05	0,025	0,552	0,526	3,05
	3	423	430	0,055	0,025	0,554	0,526	3,37
	4	433	438	0,06	0,025	0,570	0,526	3,64
	13	—	463	—	0,025	—	0,526	4,44
ДМЭ	1	403	411	0,04	0,025	0,562	0,526	2,71
	2	400	402	0,05	0,025	0,530	0,526	2,74
	3	401	406	0,06	0,025	0,550	0,526	2,71
	5	401	406	0,06	0,025	0,550	0,526	2,74

* Значения дипольных моментов рассчитаны в соответствии с теорией групповых вкладов Ван-Кревелена [14].

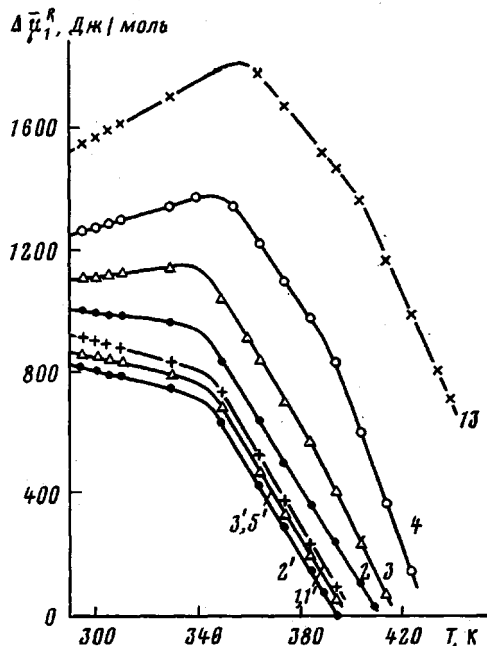


Рис. 5. Температурная зависимость Δf_1^R в системах ПВХ – ДМОЭ (1–4, 13) и ПВХ – ДМЭ (1', 2', 3', 5'). Цифры у кривых соответствуют числу повторяющихся звеньев в молекуле олигомера

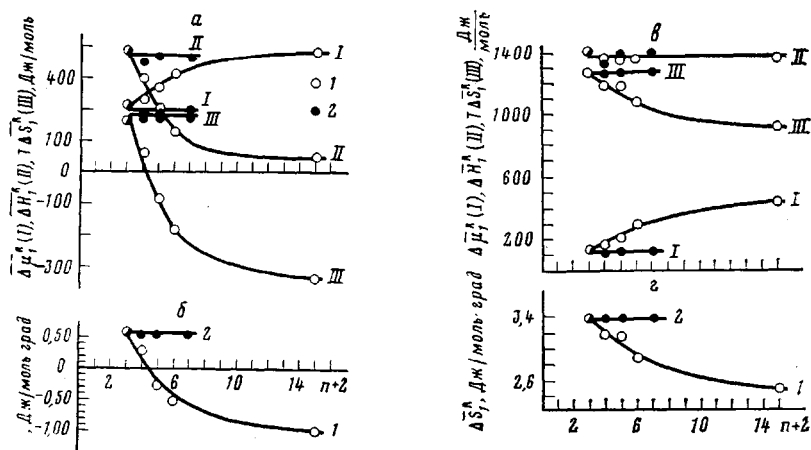


Рис. 6. Зависимость термодинамических параметров $\Delta f_1^R(I)$, $\Delta H_1^R(II)$, $T\Delta S_1^R(III)$ (а, в) и ΔS_1^R (б, г) от числа повторяющихся звеньев в молекуле ДМОЭ (1) и ДМЭ (2) при 313 (а, б) и 373 К (в, г)

ной энтропии. В ряду ДМЭ значения Δf_1^R , ΔH_1^R , ΔS_1^R практически не изменяются с ростом n . Уменьшение величины некомбинаториальной энтропии с ростом n в ряду ДМОЭ свидетельствует об уменьшении термодинамического сродства компонентов. Характерной особенностью ДМЭ является независимость термодинамических параметров от длины олигомерного блока в исследованных пределах изменения молекулярных масс олигомеров.

Наблюдаемое различие в поведении ДМОЭ и ДМЭ, по-видимому, объясняется следующим. Благодаря структурным особенностям диметакриловые эфиры гликолей могут быть отнесены к ассоциированным жидкостям [6, 12, 13]. При этом, чем больше длина цепи и ее гибкость, чем выше полярность олигомера (табл. 2), тем больше должны быть размер и прочность образующихся ассоциатов. Можно ожидать, что склонность к ассоциации должна сильнее проявляться у ДМОЭ. Образование ассоциатов

олигомерных молекул в полимер-олигомерной системе должно сопровождаться уменьшением энергии взаимодействия (или $\Delta\bar{H}_1^R$), а также уменьшением некомбинаториальной энтропии, что подтверждается экспериментальными данными. Олигомеры ряда ДМЭ, обладающие сравнительно меньшей гибкостью цепи и полярностью, которая с увеличением длины цепи меняется незначительно, в условиях исследования должны проявлять меньшую склонность к ассоциации. Об этом свидетельствуют меньшие по величине значения $\Delta\bar{u}_1^R$, характеризующие отклонение системы от идеального раствора по сравнению с олигомерами *n*-оксиэтиленового ряда, более высокие значения $\Delta\bar{H}_1^R$, $\Delta\bar{S}_1^R$, а также отсутствие зависимости термодинамических параметров от длины цепи в исследованном интервале молекулярных масс.

Авторы выражают благодарность О. Г. Сельской за ценную консультацию при проведении термомеханических испытаний композиций и обсуждении результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулезнев В. Н. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы/под ред. Голда Р. Ф. М.: Химия, 1974, с. 10.
2. Берлин А. А., Межиковский С. М. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1976, т. 21, № 5, с. 531.
3. Ильин С. Н., Николаева Ю. М., Шапошникова Т. К., Барамбойм Н. К. Пластмассы, 1973, № 10, с. 76.
4. Salmon W. A., Loan L. D. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 3, p. 671.
5. Bair H. E., Matsuo M., Salmon W. A., Kwei T. K. Macromolecules, 1972, v. 5, № 2, p. 114.
6. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967, с. 53.
7. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерений. М.: Химия, 1979, с. 201.
8. Цетлин Б. Л., Гаврилов В. И., Великовская Н. А., Кочкин В. В. Заводск. лаб., 1956, т. 22, № 3, с. 352.
9. Панков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971, с. 98.
10. Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Межиковский С. М. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 6, с. 464.
11. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 349.
12. Гуляевцев В. Н. Дис. на соиск. уч. степени канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1973, с. 64.
13. Берлин А. А., Борисова Т. И., Кондратьева А. Г., Панкова Э. С., Чирков В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 7, с. 543.
14. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 213.

Институт химической
физики АН СССР

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
6.VIII.1980.

PHASE EQUILIBRIUM IN POLY(VINYL CHLORIDE) — OLIGOETHERACRYLATES SYSTEMS

*Kotova A. V., Tchalykh A. Ye., Avdeev N. N.,
Mezhikovskii S. M.*

Summary

The phase equilibrium in systems: poly(vinyl chloride) — linear oligoetheracrylates of *p*-ethylene- and *p*-oxyethylenedimethacrylate type has been studied by interference micro-method. For all studied systems the phase diagrams are characterized by existence of the upper consolute temperature with the value dependent on the chemical nature and molecular mass of oligomers. The comparison of experimental and calculated data points out the satisfactory agreement of analytical description of phase diagrams with Flory-Huggins theory. The chemical nature and the length of the chain of studied oligoetheracrylates as well as the physical state of PVC essentially affect the value of interaction parameter and its dependence on the temperature. These factors affect also the change of excess chemical potential, mixing enthalpy and non-combinatorial mixing entropy.