

УДК 541.64:536.7

ДИАГРАММЫ ФИЗИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ СМЕСЕЙ ДИОКТИЛСЕБАЦИНАТА С НЕКОТОРЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

*Рабинович И. Б., Маслова В. А., Фаминская Л. А.,
Гурьева С. В., Беспалов Ю. А., Федотов Б. Г.*

По графикам температурной зависимости теплоемкости, измеренной в адиабатическом вакуумном калориметре между 140 и 420 К, изучено стеклование ПВХ; тройного сополимера стирола, акрилонитрила и бутадиена, а также смеси ПВХ – тройной сополимер стирола, акрилонитрила и бутадиена, пластифицированных диоктилсебацинатом. Изучена теплоемкость, определены температура и энталпия плавления индивидуального диоктилсебацината. По энталпии плавления фазы диоктилсебацината, образующейся в случаях, когда его содержание в системе превышает растворимость пластификатора в полимерных фазах, определена его совместимость (растворимость) с ПВХ; тройным сополимером стирола, акрилонитрила и бутадиена; смесью ПВХ – тройной сополимер стирола, акрилонитрила и бутадиена (при их соотношении 1 : 0,9 по весу). Построены диаграммы физических состояний изученных бинарных и тройной систем.

Смеси тройного сополимера стирола, акрилонитрила и бутадиена (АБС) с ПВХ пластифицированные диоктилсебацинатом (ДОС), благодаря их ценным свойствам могут быть использованы в качестве конструкционного материала в ряде отраслей промышленности [1]. В связи с этим важно определить термодинамическую совместимость (растворимость) пластификатора с каждым из полимеров и их смесью.

Цель настоящего исследования – определение совместимости ДОС с АБС, ПВХ, смесью АБС – ПВХ и построение диаграмм физических состояний указанных систем. Для решения этой задачи выбран метод калориметрического измерения теплоемкости (в области 140–420 К), температур стеклования, температур и энталпий плавления фазы избытка пластификатора в образцах смесей с различным соотношением компонентов (от 100% полимера до 100% пластификатора).

АБС (марки 2501К) содержал стирола 49, акрилонитрила 18, бутадиена 33 вес.%; воды и летучих веществ в нем было 0,8, в том числе исходных мономеров 0,3 вес.%. ПВХ суспензионный, марки С70ПЖ (ТУ 6-01-872-74); содержание воды и летучих веществ в нем было 0,4 вес.%. ДОС (ди-2-этилгексилсебацинат) содержал 99 вес.% основного продукта; d_4^{20} 0,9144 г/см³, n_p^{20} 1,4476, что соответствует ГОСТ 8728-66. Найдено, %: С 73,18; Н 11,78. Вычислено, %: С 73,18; Н 11,81.

Образцы ПВХ – ДОС, АБС – ДОС и АБС – ПВХ – ДОС (АБС : ПВХ = 0,9 : 1 по весу) с содержанием пластификатора 0, 10,5 и 21,0 (ПВХ – ДОС); 10, 30 и 50 (АБС – ДОС); 65, 20 и 46,5 вес.%(АБС – ПВХ – ДОС) приготовлены вальцеванием смеси компонентов при 433–448 К. В смеси с ПВХ добавляли несколько вес.% стабилизаторов: стеарата кальция и других.

Образцы с большим содержанием пластификатора получены смешением компонентов и выдерживанием смесей в течение нескольких десятков часов при 345–355 К, причем для приготовления образцов АБС – ПВХ – ДОС использовали не чистые АБС и ПВХ, а их вальцованную при 433–448 К и измельченную смесь.

Для измерения теплоемкости C_p в области 320–420 К использовали дифференциальный сканирующий микрокалориметр ДСМ-2 [2]. В этих опытах навеска вещества была ~0,05 г; скорость нагревания 0,2 град/с; воспроизводимость результатов ~1%. Теплоемкость в области 140–320 К исследовали в вакуумном адиабатическом калориметре с точностью 0,5%. Принципиальная конструкция калориметра и методика измерений описаны в работе [3]. В калориметрическую ампулу загружали 8–10 г вещества. Перед измерениями теплоемкости каждый образец в калориметре охлаждали до 80 К со скоростью $3 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ град/с, причем вся его масса застекловывалась. Скорость нагревания в процессе измерений была $5 \cdot 10^{-3}$ град/с. Температуры стеклования определяли по точке излома кривой температурной зависимости энтропии образца.

Диоктилсебацинат. На рис. 1 представлены экспериментальные данные о теплоемкости стеклообразного, кристаллического и жидкого ДОС. В работе [4] приведено значение теплоемкости жидкого ДОС при 298 К. Оно на 5% выше соответствующей величины, полученной нами. О причинах этого трудно что-либо сказать, так как в работе [4] не приведены точность определения теплоемкости и данные о чистоте изученного образца ДОС.

При охлаждении ДОС со скоростью $3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$ град/с он стекловался при 161 К. При измерении теплоемкости переохлажденной жидкости, образовавшейся после расстекловывания, около 185 К начиналась самопроизвольная кристаллизация ДОС.

Так как в литературе не было данных об энталпии плавления ДОС, эта величина определена нами методом непрерывного ввода теплоты в ка-

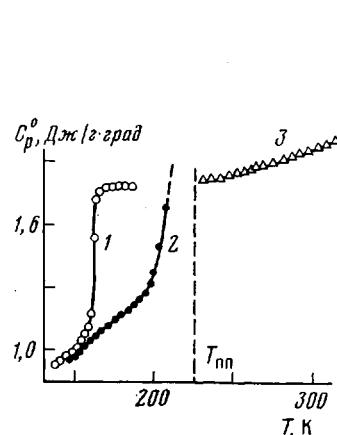


Рис. 1

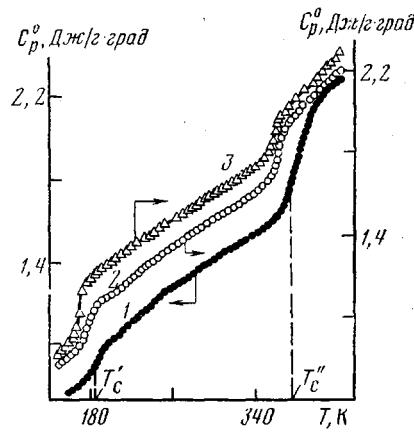


Рис. 2

Рис. 1. Теплоемкость стеклообразного (1), кристаллического (2) и жидкого (3) диоктилсебацината. $T_{пл}$ – температура плавления

Рис. 2. Теплоемкость смесей АБС-ДОС с содержанием 0 (1), 10 (2) и 30 вес.% ДОС (3). T_c' и T_c'' – температуры стеклования фаз бутадиено-вого каучука и сополимера стирола с акрилонитрилом соответственно

лориметр. Энталпия плавления ДОС оказалась $67,0 \pm 0,5$ Дж/г; температура плавления нашего образца ДОС была 227 К. В литературе имеются некоторые, по-видимому, оценочные данные о температуре плавления ДОС (ниже 218 К [5]; 233 К [6]). Из-за отсутствия указаний о методе определения, точности результатов и чистоте образцов эфира, к которым они относятся, эти данные трудно сравнивать между собой и с нашим результатом.

Система АБС – ДОС. На рис. 2 приведены экспериментальные данные о теплоемкости образцов АБС, содержащих 0, 10 и 30 вес.% ДОС. Известно [7], что чистый АБС представляет собой матрицу сополимера стирола с акрилонитрилом (САН), в которой распределены частицы бутадиено-вого каучука (БК) (поверхностный слой этих частиц является привитым сополимером стирола с акрилонитрилом на каучуке). Соответственно этому на кривой $C_p = f(T)$ для АБС (рис. 2, кривая 1) видны две области расстекловывания, одна из которых относится к расстекловыванию фазы БК ($T_c = 185$ К), а другая – САН ($T_c = 375$ К). Значения T_c этих фаз согласуются с T_c чистых БК (178 К [8]) и САН, содержащего 27 вес.% акрилонитрила (371 К [9]).

У образцов пластифицированного АБС (рис. 2, кривые 2 и 3) наблюдалось понижение температур стеклования обеих фаз. Это означает, что ДОС совместим и с фазой САН и с фазой БК. На кривых $C_p = f(T)$ для смесей АБС – ДОС с содержанием 50,0 (рис. 3) и 74,5 вес.% ДОС кроме расстекловывания растворов ДОС в БК и САН проявилось плавление свободного ДОС (нерасторившегося в АБС). Кристаллизация переохлаж-

Таблица 1

Определение растворимости ДОС в АБС, ПВХ и их смеси при температуре плавления пластификатора (227 К) *

Система	Вес образца *, $m \cdot 10^{-3}$, кг	Суммарное содержание ДОС в образце, вес. %	Опыт, №	Энталпия плавления фазы нерастворившегося ДОС, Дж	Вес фазы нерастворившегося ДОС * $m_{\text{ДОС}} \cdot 10^{-3}$, кг	Суммарная растворимость ДОС в системе, вес. %
АБС – ДОС	8,0210	50	1	156,8	2,3405	29,4
			2	155,7	2,3243	29,6
	12,0069	74,5	3	524,6	7,8300	26,7
			4	500,6	7,4709	32,5
Средний результат $29,5 \pm 3$						
ПВХ – ДОС	12,6199	83	1	632,3	9,4373	32,5
			2	639,9	9,5507	30,1
	9,5187	89,5	3	544,0	8,1189	28,6
			4	543,0	8,1050	29,3
Средний результат 30 ± 2						
АБС – ПВХ – ДОС (ПВХ : АБС = 1 : 0,9 по весу)	11,6349	70,5	1	397,8	5,9366	40,0
			2	409,0	6,1043	38,2
	17,8687	85	3	410,2	6,1224	38,0
			4	928,2	13,8534	32,8
			5	923,7	13,7866	33,9
Средний результат $36,5 \pm 4$						

* Без стабилизатора (влиянием стабилизатора на растворимость ДОС пренебрегаем).

денного свободного ДОС в полимерной смеси происходила после расстекловывания его в интервале 185–195 К.

Для указанных образцов АБС, содержащих фазу свободного ДОС, определены температура плавления его (рис. 4) и энталпия плавления массы этой фазы (табл. 1). По последней величине, удельной энталпии плавления ДОС и суммарной массе его в данном образце смеси рассчитана растворимость ДОС в АБС (табл. 1) при температуре плавления ДОС (метод подробно описан в работе [10]).

Однако судя по фазовым диаграммам ряда смесей полимер — жидкость, полученным в работах [11, 12] и др., можно считать, что растворимость жидкостей в стеклообразных полимерах мало изменяется с температурой. Поэтому найденную совместимость ДОС с АБС (суммарная растворимость ДОС в фазах САН и БК составляет $29,5 \pm 3$ вес. %) можно в первом приближении отнести ко всей изученной области температур.

На рис. 4 приведена диаграмма физических состояний системы АБС – ДОС, построенная по данным о температурах стеклования, плавления и совместности ДОС с АБС. *AB* и *CD* – кривые стеклования растворов ДОС в сополимере стирола с акрилонитрилом и в полибутидане соответственно; *EF* – кривая плавления фазы свободного ДОС; вертикаль *GH* (ввиду указанного приближения — штриховая линия) отделяет область растворов ДОС в САН и БК от области существования этих растворов с фазой ДОС.

Как видно из диаграммы, ДОС мало понижает T_c как фазы САН, так и фазы БК (на 15 К).

Система ПВХ – ДОС. На кривых $C_p=f(T)$ образцов смесей ПВХ – ДОС с содержанием 10,5 и 21,0 вес. % пластификатора проявилась одна область расстекловывания, относящаяся к растворам ДОС в ПВХ (рис. 5). Судя по кривым теплоемкости, температурная область стеклования этих растворов широка: для образца, содержащего 21,0 вес. % ДОС, она составила ~50 К. То же наблюдали для растворов диоктилфталата в ПВХ [14]. Найденные значения T_c растворов ПВХ – ДОС видны из рис. 6.

Ранее авторы работы [4] определили T_c трех образцов ПВХ с содержанием 9,0, 16,5 и 23,0 вес.% ДОС двумя методами. Они изучили теплопроводность указанных смесей в области 200—400 К (в дифференциальном сканирующем калориметре) и коэффициент термического расширения при температурах, близких к T_c . В табл. 2 результаты работы [4] сопоставлены с соответствующими значениями T_c , следующими из наших данных (рис. 6).

По данным работы [4], полученным методом сканирующей калориметрии, ДОС понижает T_c ПВХ только пока концентрация пластификатора не достигает 16,5%, причем ΔT_c составляет всего 43 К. По дилатометрическим данным той же работы, T_c понижается, пока содержание ДОС меньше

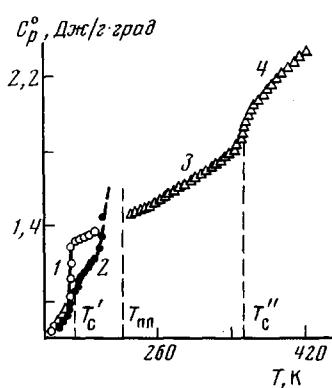


Рис. 3

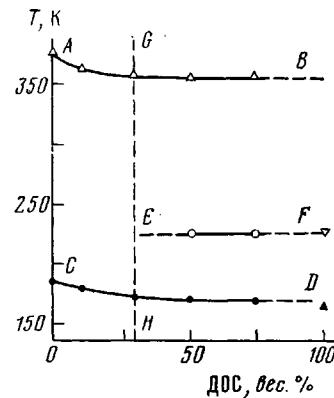


Рис. 4

Рис. 3. Теплоемкость смеси АБС-ДОС (1:1 по весу). T_c' и T_c'' — температуры стеклования насыщенных растворов ДОС в фазе БК и в фазе САН соответственно; $T_{пл}$ — температура плавления фазы ДОС (избыточного количества ДОС над его растворимостью). 1 — стеклообразная смесь раствора ДОС в АБС и свободного ДОС; 2 — смесь стеклообразного раствора ДОС в АБС с кристаллическим ДОС; 3 — смесь высокоэластического раствора ДОС в БК со стеклообразным раствором ДОС в САН и жидким ДОС; 4 — смесь высокоэластического раствора ДОС в АБС с жидким ДОС

Рис. 4. Диаграмма физических состояний системы АБС-ДОС (пояснения в тексте)

ше 23%, причем $\Delta T_c=59$ К. Однако такое понижение T_c (40—60 К) не соответствует большой эффективности ДОС как пластификатора ПВХ. Ясно, что в случае верности результатов работы [4] ДОС невозможно было бы использовать в качестве пластификатора ПВХ для практических целей, так как их смесь оставалась бы стеклообразной до комнатных температур. По этим причинам авторы настоящей работы предпочитают свои результаты.

На кривых $C_p=f(T)$ смесей ПВХ — ДОС с содержанием 42,5; 83,0 и 89,5 вес.% пластификатора после единственной области расстекловывания системы проявилась кристаллизация нерастворившейся части ДОС и последующее плавление его. Принципиальный вид кривых $C_p=f(T)$ этих смесей аналогичен виду соответствующей кривой для смеси АБС — ДОС (рис. 3). Определены температуры (рис. 6) и энталпии плавления фазы ДОС в изученных образцах смесей (табл. 1).

Рассчитанная указанным выше калориметрическим методом растворимость ДОС в ПВХ равна 30 ± 2 вес.% (1 молекула ДОС на 15—16 звеньев ПВХ).

По данным о температурах стеклования, плавления и совместимости компонентов построена диаграмма физических состояний системы ПВХ — ДОС (рис. 6). AB — кривая стеклования раствора ДОС в ПВХ, CD — кривая плавления фазы свободного ДОС. Штриховая линия GH , соответствующая содержанию ДОС 30 ± 2 вес.%, разграничивает область растворов ДОС в ПВХ и область гетерогенных смесей.

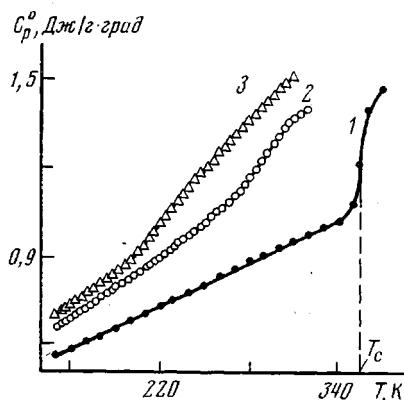


Рис. 5. Теплоемкость смесей ПВХ–ДОС с содержанием 0 (1) [13], 10,5 (2) и 21,0 вес.% ДОС (3)

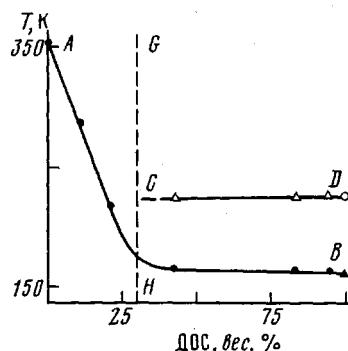


Рис. 6. Диаграмма физических состояний системы ПВХ–ДОС (пояснения в тексте)

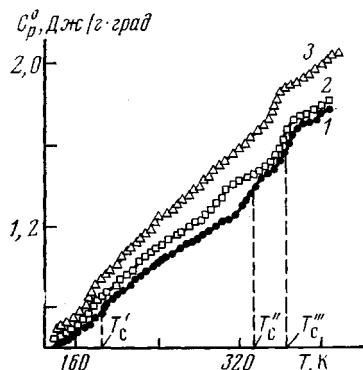


Рис. 7

Рис. 7. Теплоемкость смесей АБС–ПВХ–ДОС с содержанием 0 (1), 6,5 (2) и 20,0 вес.% ДОС (3). АБС : ПВХ = 0,9 : 1 по весу. T_c' , T_c'' и T_c''' – температуры стеклования фаз бутадиенового каучука, ПВХ и сополимера стирола с акрилонитрилом соответственно

Рис. 8. Диаграмма физических состояний системы АБС–ПВХ–ДОС. АБС : ПВХ = 0,9 : 1 по весу (пояснения в тексте)

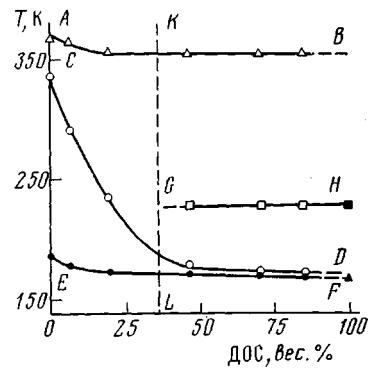


Рис. 8

Как нами показано для ряда других систем полимер – пластификатор, в случаях хорошей растворимости эффективных пластификаторов в полимерах они при достижении предела растворимости понижают T_c полимера почти до собственной (пластификатора) T_c . Если бы в данном случае ДОС понижал T_c полимера значительно меньше, чем до собственной T_c , то в образцах смесей, содержащих избыток пластификатора относительно его растворимости, наблюдали бы две области стеклования: более высокая растворимости ДОС в ПВХ и более низкая избытка ДОС, застекловавшегося при быстром охлаждении. Однако этого не наблюдали: для образцов с избытком ДОС четко проявилась только одна область стеклования (рис. 6).

Как видно из диаграммы, ДОС является эффективным пластификатором ПВХ: понижение T_c , относящееся к содержанию 30 вес.% ДОС, составляет 180 К. Этому, в частности, соответствуют данные работ [14, 15] о большей эффективности ДОС как пластификатора ПВХ по сравнению с ДОФ. Максимальное понижение T_c ПВХ диоктилфталатом составляет ~160 К, т. е. наиболее низкое значение T_c в этой системе 195 К [16].

Системы АБС – ПВХ и АБС – ПВХ – ДОС. В смеси АБС – ПВХ (рис. 7, кривая 1) обнаружено расстекловывание трех фаз: бутадиеновой ($T_c = 185$ К), ПВХ ($T_c = 335$ К) и САН ($T_c = 366$ К). Отличие этих значений T_c от T_c соответствующих индивидуальных полимеров обусловлено составом фаз.

В работе [17] показано, что смеси АБС с ПВХ, содержащие меньше 15—20 вес. % того или другого компонента, имеют одну T_c , поникающуюся на величину до ~ 2 К при добавлении АБС к ПВХ или ПВХ к АБС. Эти смеси микрогетерогенны, размеры частиц компонента, диспергированного в матрице другого, 1—2 мкм. При содержании каждого компонента более 20 вес. % смеси гетерогенны и имеют две температуры стеклования. Аналогичные результаты получены в работе [18]. На основании этих данных можно считать, что в изучаемой смеси АБС с ПВХ сравнительно крупные (~ 10 мкм [18]) агрегаты САН содержали ~ 15 вес. % микрочастиц ПВХ, а сравнительно крупные агрегаты ПВХ — ~ 15 вес. % микрочастиц САН (а возможно, и каучука).

Таблица 2

Значения T_c смесей ПВХ — ДОС по нашим данным
и данным работы [4]*

ДОС, вес. %	Значения T_c , К		
	C_p , а	C_p , с [4]	дилатометрия [4]
9,0	294	325	323
16,5	248	312	310
23,0	207	311	296

* C_p , а — измерение теплоемкости в адиабатическом калориметре; C_p , с — сканирующая калориметрия; дилатометрия — измерение коэффициента термического расширения.

Необходимо также отметить, что при получении смесей полимеров через расплав из-за термомеханических воздействий на полимеры идут процессы деструкции и сплавления. Авторы работы [19] изучали влияние режима переработки на свойства материала на основе АБС — ПВХ (АБС марки СТАН-М) и сделали вывод, что при переработке этой смеси через расплав, особенно при длительной, идут процессы деструкции и сополимеризации компонентов.

Введение ДОС в смесь АБС — ПВХ вызывает понижение T_c всех трех фаз (рис. 7 и 8). Для смесей с содержанием 70,5 и 85,0 вес. % ДОС определены энталпия (табл. 1) и температура (рис. 8) плавления закристаллизованной фазы свободного ДОС. Рассчитанная растворимость ДОС в смеси АБС — ПВХ составила $36,5 \pm 4$ вес. %. Трудно строго объяснить некоторое отличие суммарной растворимости ДОС в смеси АБС — ПВХ от его растворимости отдельно в ПВХ и АБС. Однако из табл. 1 ясно, что соответствующее различие находится в пределах суммы ошибок определения растворимости.

По полученным данным о температурах стеклования, плавления и растворимости ДОС в смеси АБС — ПВХ построена диаграмма физических состояний системы (рис. 8). На диаграмме AB , CD и EF — кривые стеклования растворов ДОС в фазах САН, ПВХ и БК соответственно. GH — кривая плавления фазы свободного ДОС. Штриховая линия KL ограничивает справа концентрационную область существования растворов ДОС в смеси АБС — ПВХ и соответствует рассчитанному значению растворимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lutz J. T. Acrylic modification of plasticized poly(vinyl chloride). — Fillers and Reinfore. Plast. Washington, D. C., 1974, p. 61.
2. Новые научные приборы. ДСМ-2. Вестник АН СССР, 1974, № 7, с. 141.
3. Николаев П. Н., Лебедев Б. В. В кн.: Тр. по химии и химич. технология. Горький: Изд-во ГГУ, 1966, вып. 2, с. 322.
4. Dunlap L. J. Polymer Sci., 1970, № 30, p. 561.
5. Тиниус К. Пластификаторы. М.: Химия, 1964, с. 712.

6. Пластификаторы. В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1974, т. 2, с. 620.
7. Matsuo M., Nozaki C. Polymer Engng and Sci., 1969, v. 9, № 3, p. 197.
8. Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. Л.: Химия, 1976, с. 186.
9. Малкин А. Я., Вольфсон С. А., Кулезнев В. Н., Файдель Г. И. Полистирол. М.: Химия, 1975, с. 109.
10. Рабинович И. Б., Мартыненко Л. Я., Шейман М. С., Овчинников Ю. В., Каражкин Н. В., Зарудаева С. С. В кн.: Тр. по химии и химич. технологии. Горький: Изд-во ГГУ, 1972, вып. 2, с. 98.
11. Мосеева Е. М., Маслова В. А., Рабинович И. Б., Нестеров В. М. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 10, с. 774.
12. Рабинович И. Б., Мочалов А. Н., Зарудаева С. С., Хлюстова Т. Е., Кузнецов Г. А., Малинин Л. Н., Фридман О. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 12, с. 888.
13. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972, с. 207.
14. Лельчук Ш. Л., Седлис В. И. Ж. прикл. химии, 1958, т. 31, вып. 6, с. 887.
15. Kisbenyi M. J. Polymet Sci., Polymer Symp. Ed., 1973, part 2, № 42, p. 647.
16. Мартыненко Л. Я., Рабинович И. Б., Овчинников Ю. В., Маслова В. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 4, с. 841.
17. Dimitrov M., Batky M. Plast. und Kautschuk, 1972, B. 19, S. 660.
18. Henkel G., Schindlbauer H. Makromolek. Chem., 1977, B. 178, S. 2049.
19. Махмудбекова Н. Л., Шафир К. Ф., Барамбайм Н. К. Пласт. массы, 1977, № 9, с. 28.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
13.X.1980

DIAGRAMS OF PHYSICAL STATES OF MIXTURES OF DIOCTYLSEBACATE WITH SOME POLYMERS

*Rabinovitch I. B., Maslova V. A., Faminskaya L. A.,
Gur'eva S. V., Bespalov Yu. A., Fedotov B. G.*

Summary

On the plots of temperature dependence of the heat capacity measured in vacuum calorimeter between 140 and 420 K the glass transition of PVC, ternary copolymer of styrene, acrylonitrile and butadiene (ABS) and of the PVC-ABS blend plasticized by dioctylsebacate (DOS) has been studied. The heat capacity, melting point and enthalpy of melting of DOS alone were measured. On the enthalpy of melting of DOS phase being formed when its content in the system exceeds the solubility of the plasticizer in polymer phases, its compatibility (solubility) with PVC, ABS and their blend (for their mass ratio [PVC]:[ABS]=1:0.9) is determined. The diagrams of physical states of studied binary and ternary systems are drawn.