

УДК 541.64:536.7

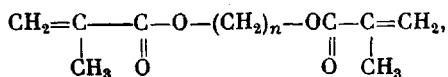
**СОРБЦИЯ ВОДЫ И ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА СИСТЕМ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИД — ПЛАСТИФИКАТОРЫ
И ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТЫ**

Чалых А. Е., Белокурова А. П., Комарова Т. П.

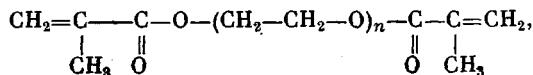
Исследованы сорбционные характеристики ПВХ с олигоэфираакрилатами и полиэфирными пластификаторами. Определены константы растворимости. Показано, что независимо от фазового состояния композиций сорбционная емкость может быть рассчитана по методу групповых вкладов.

Цель настоящей работы — сравнение сорбционных характеристик композиций ПВХ с традиционными и временными реакционноспособными пластификаторами в зависимости от содержания последних и фазового состояния системы.

В качестве пластификаторов были использованы три группы низкомолекулярных веществ: диоктилфталат (ДОФ), полиэфирные пластификаторы (ПЭП) и олигоэфираакрилаты (ОЭА). Из ПЭП применяли дигидрофталовые эфиры полизтиленгликольадипината (ПДЭА), полизтиленгликольадипинатсебацинат (ПАС) и полинеопентилгликольсукината (ПНС). Композиции ПВХ марки С-70 с указанными ПЭП и ДОФ готовили вальцеванием смеси при $160 \pm 5^\circ$ в течение 15 мин с последующим прессованием при этой же температуре и давлении 50 атм в течение 10 мин. Содержание ПЭП в композициях изменяли от 10 до 50 вес.%. Из ОЭА были использованы два класса соединений: 1) сложные эфиры метакриловой кислоты и полиметиленгликолов (полиметилендиметакрилаты)



где $n=2$ (МЭ), 4 (МБ), 6 (МГ); 2) сложные эфиры метакриловой кислоты и полиметиленгликолов



где $n=2$ (МД), 3 (ТГМ-3), 4 (ТГМ-4), 13 (ТГМ-13).

Пленки ПВХ с олигоэфираакрилатами получали поливом из 5%-ного раствора в ТГФ на стеклянную подложку. После удаления растворителя проводили отверждение композиции при 150° в течение 1 ч в присутствии 1% перекиси дикумила. Пленки имели толщину 150–200 мкм. Содержание олигоэфираакрилатов в композиции варьировали от 5 до 50 вес.%.

Фазовую структуру композиций исследовали методом электронной микроскопии и по точкам помутнения. Диаграммы фазового состояния получали интерференционным микрометодом [2]. Методика измерений и построения диаграмм состояния не отличалась от описанной в работе [3].

Сорбционную емкость оценивали на весах Мак-Бена с чувствительностью квартцевой спирали 0,8–1,5 мг/мм. Измерения проводили при 25° в интервале активностей паров воды p/p_0 от 0,2 до 1,0.

Фазовая структура систем. Результаты электронно-микроскопических исследований показали (рис. 1), что системы ПВХ — ДОФ во всем диапазоне исследованных составов $0 < \varphi_1 \leq 0,6$ (φ_1 — объемная доля пластификатора) являются гомогенными — однофазными. Системы ПВХ — полиэфирные пластификаторы изменяют фазовый состав при изменении содержания пластификатора в композиции. Об этом свидетельствуют и микрофотографии, приведенные на рис. 1, и диаграммы фазового состояния систем ПВХ — ПЭП (рис. 2). Можно видеть, что до содержания ПЭП $\varphi_1 < 25\%$ системы однофазны, при $\varphi_1 > 25\%$ они двухфазны. Размер фазовых образований (в качестве которых выступают области, обогащенные пластифи-

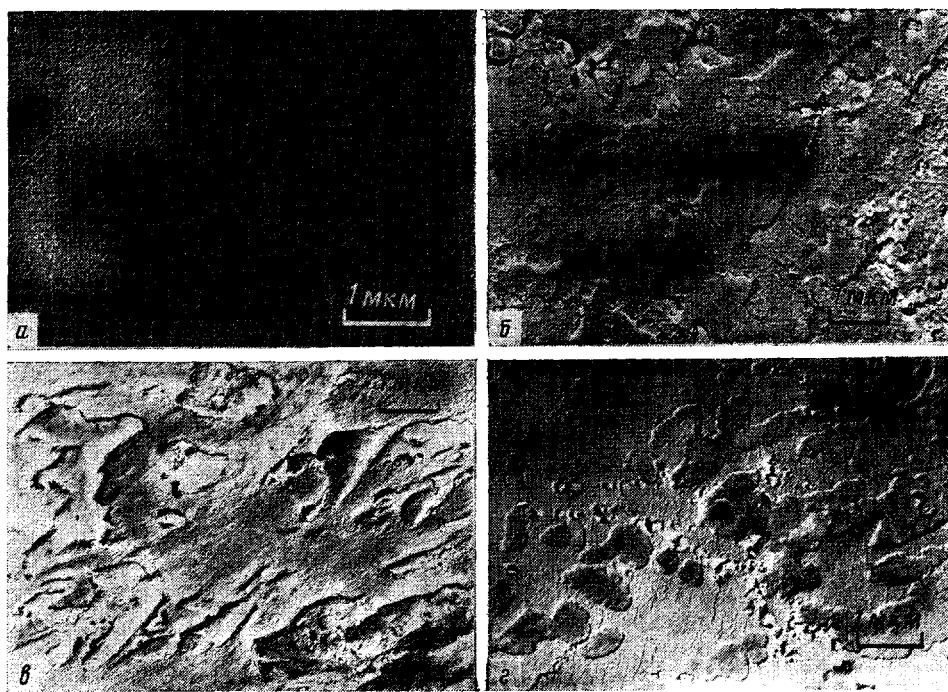


Рис. 1. Электронная микрофотография реплики с проправленной поверхности пленки ПВХ – ДОФ (а), ПДЭА (б, в), ТГМ-4 (г)

катором) изменяется от 0,5 до 10 мкм. Системы ПВХ – ОЭА после отверждения во всем диапазоне составов являются двухфазными (рис. 1, г).

Таким образом, в выбранных композициях можно было проследить за изменением сорбционной емкости в зависимости от состава при различных фазовых состояниях сорбента.

Анализ изотерм сорбции паров воды указанными сорбентами позволил выявить следующие закономерности взаимодействия воды с пластифицированным полимером (рис. 3).

Во-первых, все изотермы сорбции независимо от фазового состояния системы относятся к IV типу по классификации БЭТ. При значениях p/p_s до $\sim 0,5$ наблюдается линейное соотношение между сорбционной емкостью и давлением пара. Рассчитанные значения констант растворимости представлены в табл. 1. Можно видеть, что константы растворимости изме-

Таблица 1

Коэффициенты растворимости водяных паров в композициях ПВХ с пластификаторами при 25°

Система	Содержание пластификатора, %	$\sigma \cdot 10^4$, $\text{г}/\text{г} \cdot \text{мм} \text{Hg}$	Фазовое состояние системы
ПВХ непластифицированный	—	0,42	—
ПВХ – ДОФ	30	1,70	Гомогенная
ПВХ – ДОФ	60	2,08	»
ПВХ – ПАС	30	3,33	»
ПВХ – ПАС	38	3,08	Гетерогенная
ПВХ – ПНС	30	2,83	Гомогенная
ПВХ – ПНС	44	4,50	Гетерогенная
ПВХ – ПДЭА	23	1,20	Гомогенная
ПВХ – ПДЭА	30	1,32	Гетерогенная
ПВХ – ТГМ-3	30	4,25	»
ПВХ – МБ	30	0,92	»
ПВХ – МЭ	30	1,67	»
ПВХ – ТГМ-43	30	6,67	»

няются пропорционально полярности (гидрофильности) группировок, входящих в состав пластификатора, в последовательности ТГМ-13>>ТГМ-3>ПАС>ПНС>ДОФ>МЭ>ПДЭА>МБ. В области $p/p_s > \sim 0,5$ наблюдается нелинейное возрастание сорбционной емкости. При $p/p_s > > 0,95$ для всех исследованных композиций наблюдали помутнение образцов в процессе поглощения паров воды. Аналогичный эффект имел место при набухании пластифицированных композиций в воде. Следует особо отметить, что для композиций с ДОФ и полиэфирными пластификаторами кинетическая кривая набухания имеет максимум, появление которого связано с вымыванием пластификатора.

Во-вторых, с увеличением содержания пластификатора при постоянном значении p/p_s сорбционная емкость возрастает практически для всех систем по однотипным кривым независимо от того, в каком фазовом состоянии находится композиция (рис. 4). Изменение размеров фазовых включений также не сказывается на характере представленных на рис. 3, б изотерм сорбции. Данный результат может быть связан с тем, что размеры межфазной границы достаточно малы, следовательно, их вклад незначителен.

Для всех исследованных нами систем проведена оценка сорбционной емкости композиций по методу групповых вкладов. Согласно Ван-Кревелену [1], каждая группировка, входящая в состав мономерного звена и молекулы модифицирующего элемента, сорбирует воду в соответствии с ее гидратным числом. Данный подход мы распространяли на композиции полимер – пластификатор. При расчете изотерм сорбции первоначально рассчитывали содержание сорбируемой воды в ПВХ и пластификаторах, а затем по правилу аддитивности вычисляли сорбционную способность композиции при различных активностях паров воды p/p_s . Численные значения гидратных чисел, используемых при расчете, приведены в табл. 2.

Рассчитанные изотермы сорбции сопоставляли с экспериментально найденными. На рис. 5 в качестве примера приведено отношение экспериментально найденной сорбционной емкости к расчетной для систем

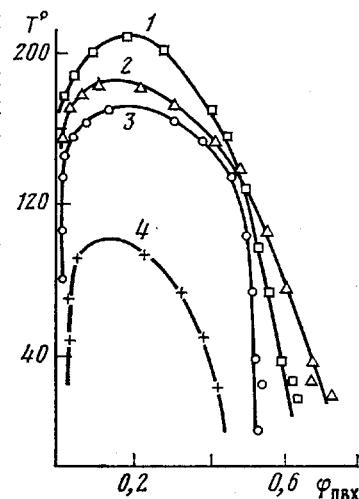


Рис. 2. Диаграммы фазового состояния для систем ПВХ – полиэфирные пластификаторы:
1 – ПНС, 2 – ПДЭА, 3 – ПАС,
4 – ДОФ

Таблица 2

Мольное содержание воды в полимерах (при расчете на одну полярную группу)
при различных относительных влажностях и температуре 25° [1]

Группа	Мольное содержание воды при значении p/p_s , равном				
	0,3	0,5	0,7	0,9	1,0
$-\text{CH}_3$ $-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}-$ 	$(1,5 \cdot 10^{-5})$	$(2,5 \cdot 10^{-5})$	$(3,3 \cdot 10^{-5})$	$(4,5 \cdot 10^{-5})$	$(5 \cdot 10^{-5})$
$\text{CH}_2=\text{C}-$ 	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005
$-\text{C}-\text{O}-$ O	0,025	0,05	0,075	0,14	0,2
$-\text{O}-$	0,006	0,01	0,02	0,06	0,1
$-\text{OH}$	0,35	0,5	0,75	0,5	0,2
$-\text{COOH}$	0,2	0,3	0,6	1,0	1,3
$-\text{Cl}$	0,003	0,006	0,015	0,06	(0,1)

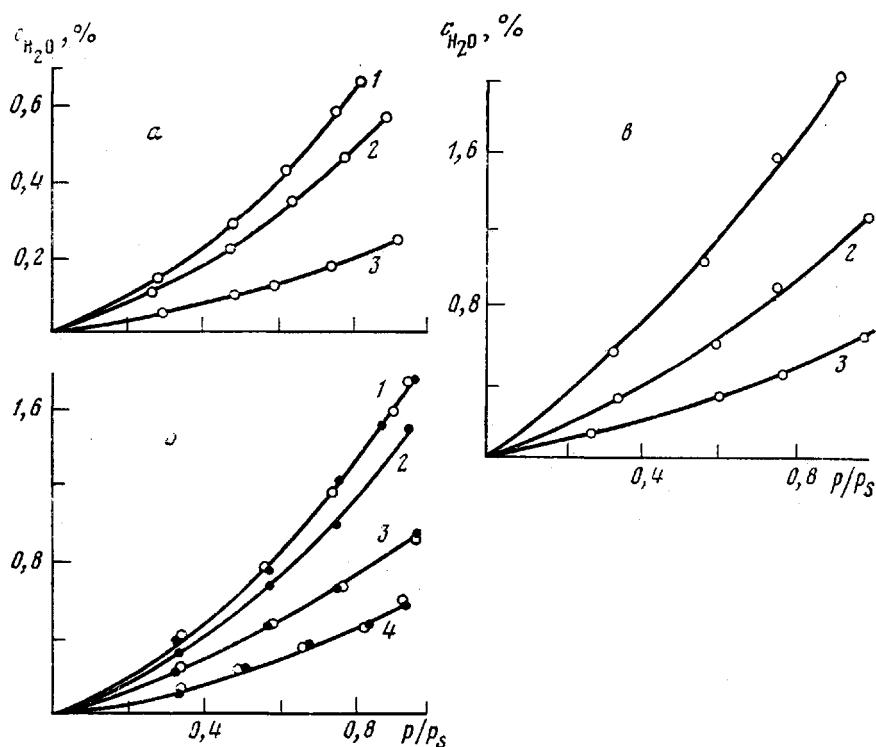


Рис. 3. Изотермы сорбции паров воды композиций ПВХ – пластификатор. а: 1 – 60, 2 – 30, 3 – 5% ДОФ; б: 1 – 44, 2 – 38, 3 – 29, 4 – 15% ПНС; в: 1 – 50, 2 – 20, 3 – 5% ТГМ-4. Размер фазовых включений 0,5 (черные точки) и 3 мкм (светлые)

ПВХ – ДОФ и ПВХ – ПНС. Сорбционная способность в области малых содержаний пластифицирующих и модифицирующих компонентов, когда система находится вблизи стеклообразного состояния, значительно отличается от расчетной. С увеличением содержания пластификатора эта разница уменьшается. Например, при содержании ДОФ ~40% расчетная изотерма совпадает с экспериментальной. Для двухфазных систем наблюдается меньшее различие, чем для однофазных. Подобное расхождение между рассчитанными и экспериментально найденными сорбционными емкостями связано, вероятно, с различной доступностью группировок, участвующих в процессе сорбции. Действительно, метод групповых вкладов предполагает, что все группировки полимера и композиций независимо от физического состояния системы имеют равную доступность в соответствии с гидратными числами.

В нашем случае это реализуется при достаточно большом содержании пластификатора, когда дисперсная фаза находится в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии. Для стеклообразного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды доступность групп, участвующих в процессе сорбции, отличается от представленной в табл. 2. В качестве параметра, оценивающего доступность групп, можно использовать величину $A = c_a/c_p$, которая при $p/p_s = 0,5$ изменяется для ПВХ – ДОФ от 0,35 до 0,80, для ПВХ – МД – от 0,75 до 1,2, а для ПВХ – МЭ – близка к единице.

Аналогично можно оценить доступность групп по коэффициенту растворимости σ , используя отношение расчетного и экспериментально полученного значения σ .

Отклонение величин A от единицы для стеклообразного состояния сорбентов связано, вероятно, со спецификой надмолекулярных структур аморфного стеклообразного полимера. Можно предположить, что наличие в стеклообразном полимере областей с различной плотностью упаковки в случае линейного полимера и топологических неоднородностей в случае пространственно-спирального полимера приводит к стерическим затруднениям

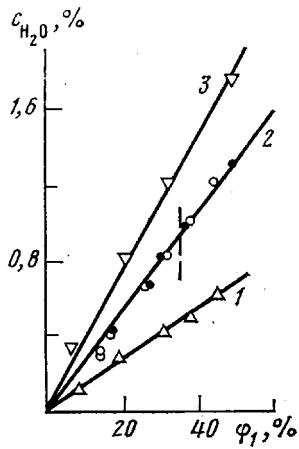


Рис. 4

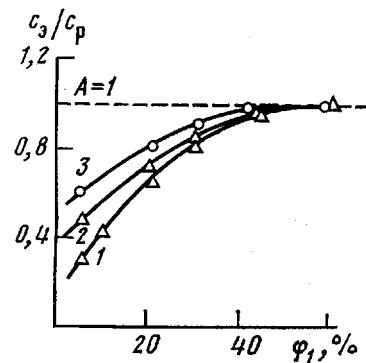


Рис. 5

Рис. 4. Изменение сорбционной емкости систем ПВХ – ДОФ (1), ПНС (2), ТГМ-4 (3) от содержания пластификаторов при $p/p_s=0,75$. Штриховая линия разделяет области однофазного и двухфазного состояний (для кривой 2). Размер фазовых включений 0,5 (темные точки) и 3 мкм (светлые)

Рис. 5. Зависимость отношения c_3/c_p от содержания ДОФ (1, 2) и ПНС (3). 1 – $p/p_s=0,7$ и 0,5 (2, 3)

при образовании гидратных слоев вблизи полярных центров мономерных звеньев и молекул пластификатора.

Таким образом, для исследованных нами систем ПВХ – пластификатор их сорбционная емкость по парам воды не зависит от фазовой структуры сорбента, а определяется лишь гидратными числами функциональных групп, входящих в состав макромолекулярных цепей и молекул пластификаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 302.
2. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость, методы исследования. М.: Химия, 1979, с. 201.
3. Чалых А. Е., Аедеев Н. Н., Межиковский С. М. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 6, с. 464.

Ивановский химико-технологический
институт

Поступила в редакцию
16.I.1982

Институт физической
химии АН СССР

SORPTION OF WATER AND PHASE STRUCTURE OF SYSTEMS: POLYVINYL CHLORIDE – PLASTICIZERS AND OLIGOESTERACRYLATES

Chalykh A. Ye., Belokurova A. P., Komarova T. P.

Summary

The sorption characteristics of compositions of PVC with oligoesteracrylates and polyester plasticizers have been studied. The constants of solubility are determined. The possibility to calculate the sorption capacity with the aid of the method of group contributions independing on the phase state of compositions is shown.