

УДК 541.64:536.7

**ТЕПЛОТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
С ПЛАСТИФИКАТОРАМИ. КИНЕТИКА НАБУХАНИЯ
И ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ**

*Тагер А. А., Бессонов Ю. С., Иканина Т. В.,
Родионова Т. А., Суворова А. И., Эльбойм С. А.*

Получены полные фазовые диаграммы систем ПВХ – дибутилфталат и ПВХ – трикрезилфосфат, изучены их температуры стеклования, определены теплоты набухания ПВХ в циклогексаноне и в шести промышленных пластификаторах. При комнатной температуре взаимодействие ПВХ с пластификаторами сопровождается большими экзотермическими эффектами, величина которых резко уменьшается в области 20–40°. Это согласуется с литературными данными по температурной зависимости модуля упругости этих систем и подтверждает представление о том, что «антипластификация» обусловлена сильными энергетическими взаимодействиями между полимером и пластификатором.

Вопрос о теплотах взаимодействия полимеров с пластификаторами не раз поднимался в литературе [1–5]. Это связано с тем, что теплота или энталпия растворения является одной из составляющих энергии Гиббса и дает большую информацию об изменении межмолекулярного взаимодействия. Однако имеющиеся литературные данные по теплотам взаимодействия полимеров с пластификаторами очень противоречивы и часто получены в неравновесных условиях из-за чрезвычайно медленной диффузии вязкой жидкости в полимер, вследствие чего за время калориметрического опыта удается измерить только часть теплового потока.

В данной работе предпринята попытка измерения теплот набухания ПВХ в различных пластификаторах в широком диапазоне концентраций и температур с учетом кинетики и равновесной степени набухания, а также физического состояния полимера. С этой целью были изучены кинетика набухания ПВХ в пластификаторах, фазовые диаграммы полимер – пластификатор и температуры стеклования пластифицированных систем.

Объектом исследования служил супензионный ПВХ марки С-70 с $M=5,5 \cdot 10^4$.

В качестве жидкостей были взяты циклогексанон (ЦГ) и промышленные пластификаторы: диметилфталат, дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат, трикрезилфосфат (ТКФ), трибутоксиэтилфосфат, дифенил-*n*-трет-бутилфенилфосфат.

Фталаты представляли собой промышленные продукты, которые подвергали очистке от спирта промыванием водой, а от кислот и монофталатов – обработкой разбавленным раствором соды с последующей перегонкой при остаточном давлении 670 Па; ТКФ перегоняли при остаточном давлении 670 Па.

Трибутоксиэтилфосфат и дифенил-*n*-трет-бутилфенилфосфат были предоставлены научно-производственным объединением «Пластмассы» и специальной очистке не подвергались. ЦГ в течение суток сушили над безводным сульфатом натрия от примесей циклогексанола, а затем дважды перегоняли. Показатели преломления всех веществ соответствовали литературным данным.

Температуры фазового разделения $T_{\text{фр}}$ растворов ПВХ в ДБФ и ТКФ определяли двумя методами: по температурам плавления студней [6], образованных при охлаждении разбавленных растворов, и по равновесной степени набухания пленок ПВХ, приготовленных прессованием в специальных формах при 170–180° и давлении 20 мПа. Толщина пленок 0,5 мм.

Разбавленные растворы ПВХ в ТКФ и ДБФ готовили в ампулах, которые после удаления из них воздуха запаивали и оставляли при 80–100° в течение 2–3 сут и более для гомогенизации. Ампулы помещали в термостат. При охлаждении растворы застудневали. Образующиеся студни нагревали и охлаждали со скоростью 5 град/ч и следили за появлением и исчезновением текучести. Температуру текучести (или плавления студня) принимали за $T_{\text{фр}}$.

Температуру стеклования ПВХ и пластифицированных систем определяли термомеханическим методом с помощью частотного прибора Александрова – Гаева [7] при частоте 0,017 Гц. Скорость изменения температуры составляла 12 град/ч.

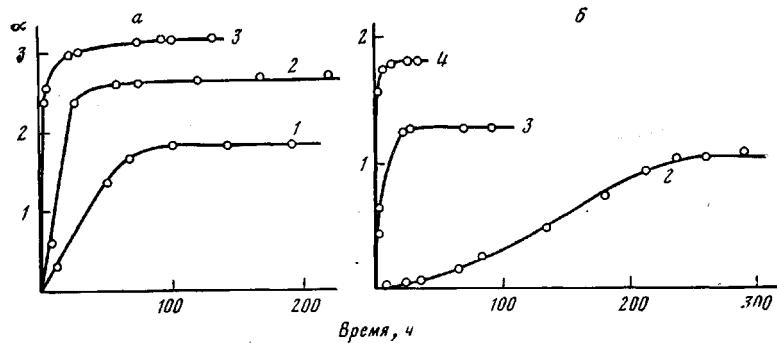


Рис. 1. Зависимость степени набухания α ПВХ в ДБФ (а) и в ТКФ (б) от времени при 25 (1), 50 (2), 60 (3), 75° (4)

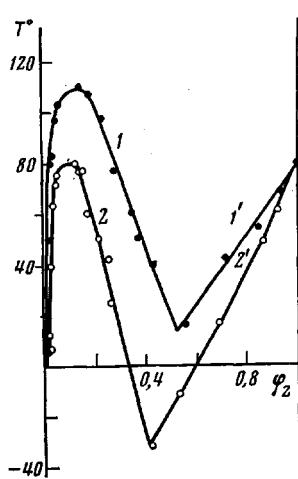


Рис. 2

Рис. 2. Фазовые диаграммы (1, 2) и концентрационные зависимости температур стеклования ($1'$, $2'$) систем ПВХ – ТКФ (1, $1'$) и ПВХ – ДБФ (2, $2'$)

Рис. 3. Температурная зависимость интегральных теплот смешения ПВХ с ЦГ

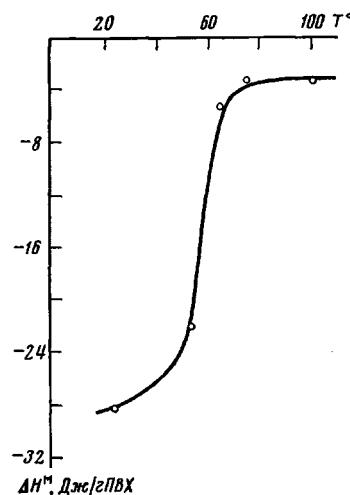


Рис. 3

Пластифицированные системы, содержащие большие количества пластификатора, готовили непосредственным смешением точных навесок компонентов в бюксах и выдерживанием полученных растворов в течение 5–6 ч при 80–100°. Системы, содержащие менее 25 вес.ч. пластификатора, готовили введением последнего через растворитель (диэтиловый эфир) с последующим его испарением. Из приготовленных однородных ПВХ-композиций прессовали таблетки диаметром 12 и толщиной 2–5 мм. Температуру и давление прессования варьировали в зависимости от содержания пластификатора. Для предотвращения дегидрохлорирования ПВХ при высоких температурах в композиции вводили 2,5 вес.ч. трехосновного сульфата свинца и 2 вес.ч. стеаратов кальция на 100 вес.ч. ПВХ.

Теплоты растворения и набухания ПВХ во всех изученных жидкостях измеряли с помощью микрокалориметра типа Тиана – Кальве с максимальной чувствительностью 0,15 Дж/ч. Относительная погрешность в определении тепловых эффектов составляет не более 1%.

Кинетика набухания. На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые набухания ПВХ в пластификаторах. Видно, что равновесная степень набухания достигается при длительном выдерживании образцов ПВХ в пластификаторах, и время достижения равновесия возрастает по мере понижения температуры. Так, при 75° и выше равновесие устанавливается через 5–10 ч, а при 25° для этого требуется около 250 ч, т. е. ~10 сут.

Эти данные сами по себе представляют большой интерес, например, для пластизольной технологии. Они показывают, что пластизоли неминуемо должны изменять свои свойства до тех пор, пока не будет достигнуто

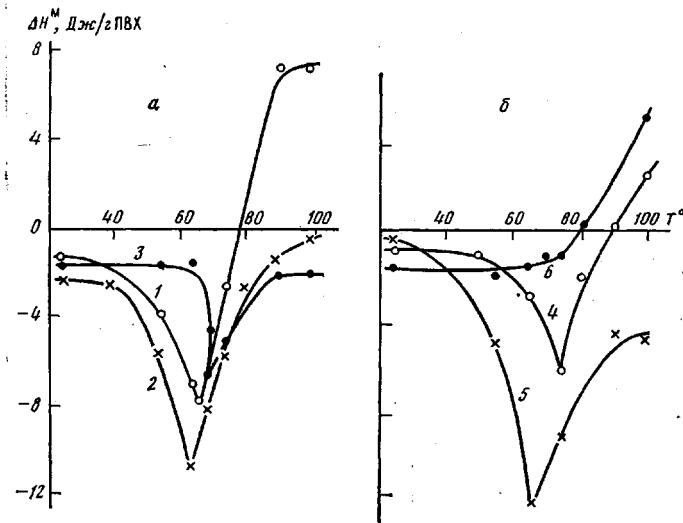


Рис. 4. Температурные зависимости интегральных теплот смешения ПВХ с диметиловым (1), дигидиэтиловым (2), диоктиловым (3), эфирами фталевой кислоты (4), трикрезиловым (5), дифенил-*p*-тет-бутилфениловым (5), трибутоксиэтиловым (6) эфирами фосфорной кислоты (6)

равновесное набухание при данной температуре. Если же предварительно установленось равновесие, то пластизоли не будут изменять свойства.

Фазовые диаграммы и температуры стеклования. На рис. 2 представлены фазовые диаграммы и зависимости T_c двух пластифицированных систем от состава.

Обе изученные системы обладают бинодалами с верхней критической температурой растворения, которая для системы ПВХ – ТКФ на 30° выше, чем для системы ПВХ – ДБФ (110 и 80° соответственно). Эти данные находятся в удовлетворительном согласии с температурами фазового разделения разбавленных растворов этих систем [8, 9]. Область ограниченного смешения больше для системы ПВХ – ДБФ, чем для системы ПВХ – ТКФ, т. е. ДБФ является более хорошим растворителем ПВХ по сравнению с ТКФ, что согласуется со значениями параметров взаимодействия χ_1 [8]: при 55° для системы ПВХ – ДБФ $\chi_1 = -0,04$, а для системы ПВХ – ТКФ $\chi_1 = 0,38$.

Вне бинодалей лежит область, отвечающая гомогенным растворам, под бинодалью – область двухфазных систем, представляющих собою студни, т. е. системы с незавершенным фазовым расслоением [6]. Бинодали, как это обычно наблюдается для полимерных систем [10], смешены в область разбавленных растворов. Следовательно, в широкой области составов, отвечающих высоким концентрациям полимеров в растворе, бинарные системы ПВХ – пластификатор гомогенны. При температурах выше кривых зависимости $T_c = f(\varphi_2)$ системы находятся в высокоэластическом состоянии, ниже этих кривых – в стеклообразном. С увеличением количества пластификатора T_c закономерно понижается, что характерно для внутриструктурной пластификации. При одинаковом содержании пластификатора T_c системы ПВХ – ДБФ ниже, чем системы ПВХ – ТКФ. Следовательно, ДБФ является более эффективным пластификатором ПВХ по сравнению с ТКФ, что согласуется с данными Тиниуса [9].

Из сопоставления фазовых диаграмм с концентрационной зависимостью T_c следует, что хороший в термодинамическом смысле пластификатор в большей степени снижает T_c , чем плохой. Это также свидетельствует о механизме внутриструктурной пластификации.

Калориметрические исследования систем полимер – пластификатор. В первой серии опытов образцы ПВХ находились в ампуле в виде тонкодисперсного порошка, который после разбивания ампулы приходил в непосредственный контакт с жидкостью, находящейся в ячейке калориметра. Опыты проводили при разных температурах.

На рис. 3 представлена температурная зависимость интегральных теплот растворения ПВХ в ЦГ, т. е. в жидкости, с которой ПВХ неограниченно и сравнительно быстро смешивается во всей области изученных температур. Аналогичный вид имеет эта зависимость и для других полимеров в хороших растворителях [11, 12]. Она показывает, что полимеры при $T \ll T_c$ растворяются большей частью экзотермически, и теплота растворения слабо изменяется с температурой. По мере повышения температуры и приближении ее к T_c отрицательные значения ΔH резко уменьшаются и даже могут изменить знак. При $T > T_c$ теплота растворения снова от температуры практически не зависит.

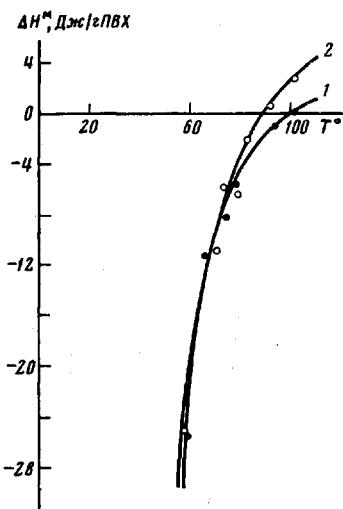


Рис. 5

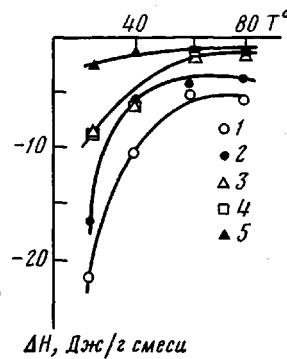


Рис. 6

Рис. 5. Температурные зависимости интегральных теплот смешения ПВХ с ДБФ (1) и ТКФ (2), отнесенные к поглощенной доле пластификатора

Рис. 6. Температурная зависимость теплот смешения ПВХ (1), ПВХ+ТКФ (2–4) (2 – 5, 3 – 10 и 4 – 15% ТКФ) и ТКФ (5) с ЦГ

Совершенно иначе ведут себя системы полимер – пластификатор. Во-первых, ПВХ в широком диапазоне температур во многих пластификаторах только ограниченно набухает (рис. 2); во-вторых, набухание происходит очень медленно (рис. 1); в-третьих, кривые зависимости $\Delta H = f(T)$ имеют совершенно иной вид (рис. 4), а именно в области высоких температур, так же как для системы ПВХ – ЦГ, экзотермический тепловой эффект с повышением температуры уменьшается, и для некоторых систем ΔH изменяет знак. В области более низких температур наблюдается прямо противоположная зависимость: с повышением температуры величины ΔH становятся более отрицательными. Это совпадает с зависимостями, ранее полученными Липатовым и Meerсон [1], которые авторы объяснили особым характером взаимодействия компонентов. Это объяснение было подвергнуто критике Гальпериным с сотр. [4]. Они указывали на то, что отрицательные значения производной $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$, обязаны длительности

процесса набухания, а малые тепловые эффекты, наблюдающиеся при низких температурах, обусловлены небольшим количеством пластификатора, успевшего за время калориметрического опыта проникнуть в фазу полимера. При более высоких температурах набухание происходит значительно быстрее, вследствие чего изменяется весь тепловой поток и фиксируются большие экзотермические эффекты.

Это полностью подтверждено в данной работе. Действительно, как следует из рис. 1, за 2 ч калориметрического опыта 1 г ПВХ может поглотить при $25^\circ \sim 0,1$ часть от количества пластификатора, отвечающего рав-

новесной степени набухания. Учитывая это, мы попытались отнести измеренную в каждом опыте выделяющуюся теплоту не ко всей навеске полимера, а к 0,1 ее части. Полученные таким образом значения интегральных теплот растворения в зависимости от температуры, представленные на рис. 5, свидетельствуют об одинаковом ходе зависимостей $\Delta H = f(T)$ для систем ПВХ – ЦГ и ПВХ – пластификаторы.

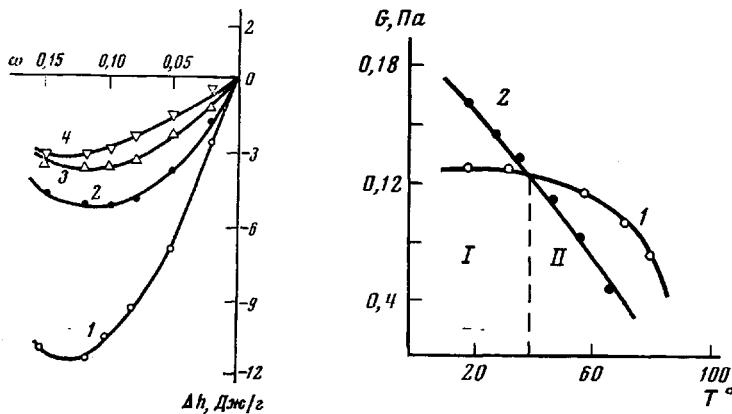


Рис. 7

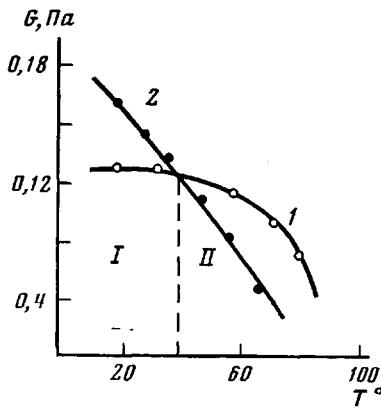


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость средних энталпий смешения ПВХ с ТКФ от содержания пластификатора при 25 (1), 40 (2), 60 (3) и 80° (4)

Рис. 8. Температурная зависимость сдвигового модуля упругости непластифицированного ПВХ (1) и ПВХ, пластифицированного 10% ТКФ [13] (2)

Такой расчет, конечно, очень приближенный. Поэтому во второй серии опытов теплоты набухания ПВХ в ТКФ определяли не путем непосредственного растворения его в калориметре, а рассчитывали их по закону Гесса на основании экспериментально определенных теплот растворения ПВХ ΔH_2 , ТКФ ΔH_1 и их предварительно приготовленных смесей в ЦГ ΔH_{III} . Расчет производили по уравнению

$$\Delta h = \Delta H_{III} - (\omega_1 \Delta H_1 + \omega_2 \Delta H_2),$$

где Δh – средняя теплота набухания ПВХ в ТКФ, отнесенная к 1 г их смеси, ω_1 и ω_2 – весовые доли пластификатора и полимера.

На рис. 6 приведена температурная зависимость интегральных теплот растворения в ЦГ пластификатора, ПВХ и их смесей.

Из рис. 6 следует, что стеклообразный ПВХ при комнатной температуре растворяется с большим отрицательным тепловым эффектом, который по мере повышения температуры закономерно уменьшается и достигает практически постоянной величины; ТКФ растворяется в ЦГ с небольшим экзотермическим тепловым эффектом, который по мере повышения температуры уменьшается очень незначительно. Кривые для пластифицированных образцов занимают промежуточное положение между кривыми для ПВХ и ТКФ, причем сохраняется та же закономерность, что и для самого ПВХ. Температурный коэффициент ΔH есть не что иное, как избыточная теплоемкость раствора

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial H^e}{\partial T} = C_p^e,$$

которая представляет собою разность между теплоемкостью раствора и суммой теплоемкости компонентов. С повышением температуры во всех случаях отрицательные значения ΔH уменьшаются, следовательно, положительные возрастают

$$C_p^e = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p > 0,$$

т. е. для всех систем избыточная теплоемкость положительна. Таким образом, в растворе больше степеней свободы движения, чем в чистых компонентах, что всегда является следствием разрушения их структуры. При одной и той же температуре экзотермический тепловой эффект растворения всех образцов в ЦГ по мере увеличения количества ТКФ уменьшается.

На основании этих данных по закону Гесса были рассчитаны средние энталпии смешения ПВХ с ТКФ. Их концентрационная зависимость представлена на рис. 7 для области составов, обогащенных полимером, т. е. для той области, которая отвечает пластификации. Как следует из рис. 2, в этой области составов ПВХ смешивается с ТКФ, образуя гомогенную однофазную систему. Из рис. 7 видно, что при комнатной температуре взаимодействие ПВХ с ТКФ сопровождается значительным экзотермическим тепловым эффектом, свидетельствующим о сильном взаимодействии между компонентами. По мере повышения температуры, очевидно, это взаимодействие ослабляется, что приводит к уменьшению экзотермического значения ΔH .

Большие экзотермические эффекты являются следствием взаимодействия диполей групп C—Cl ПВХ и групп =P=O ТКФ, а также образования донорно-акцепторных химических связей между π -электронами ароматических колец молекулы ТКФ и свободными 3d-орбиталями атомов Cl в ПВХ.

В результате этих взаимодействий образуются прочные сольватированные комплексы ПВХ — ТКФ, которые по мере повышения температуры разрушаются, что сопровождается уменьшением экзотермического теплового эффекта.

Наибольшее изменение величин ΔH наблюдается в области температур от 20 до 40°. Это находится в хорошем согласии с данными Маски [13] по влиянию ТКФ на величину сдвигового модуля упругости ПВХ. Так, из рис. 8 следует, что в области температур от 20 до 40° (область I) добавление ТКФ к ПВХ приводит к возрастанию модуля упругости, т. е. проявляется эффект, получивший в литературе название «антипластификация» [14]. При $T > 40^\circ$ (область II) ТКФ ведет себя как обычный пластификатор, снижающий модуль упругости и прочность материала. Одной из причин «антипластификационного» эффекта считают сильные взаимодействия между полимером и пластификатором [15]. Полученные в данной работе результаты это подтверждают: при введении ТКФ в ПВХ в количестве до 10% при 25° наблюдается сильное экзотермическое взаимодействие между компонентами, приводящее к повышению модуля упругости. Начиная с 40° этот эффект в ~2 раза ослабляется и модуль понижается. Одновременно с этим отчетливо видно, что «антипластификация» является частным случаем внутриструктурной пластификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meerzon С. И., Липатов С. М. Коллоидн. ж., 1950, т. 12, № 2, с. 122.
2. Новоселова Н. В., Цветков В. Г. Тез. докл. II Всес. конф. по термодинамике органич. соед. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, с. 103.
3. Кущ Н. Д., Мошинская Н. К., Буряк М. П., Кущ П. П. Изв. вузов СССР. Химия и хим. технол., Иваново, 1977.
4. Гальперин Д. И., Мосеев П. Н. Коллоидн. ж., 1957, т. 19, № 2, с. 167.
5. Makarek L., Polanska H., Staros E. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 1, p. 63.
6. Папков С. П. Физико-химические основы переработки полимеров. М.: Химия, 1971. 363 с.
7. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972, т. 1, с. 62.
8. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975. 247 с.
9. Тиниус К. Пластификаторы. М.-Л.: Химия, 1964. 915 с.
10. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
11. Волынская В. В., Годовский Ю. К., Папков В. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, с. 1059.
12. Подлесная А. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Свердловск: Уральский ун-т, 1969. 128 с.
13. Mascia L. Polymer, 1978, v. 19, N 3, p. 325.

14. Jackson W. J., Caldwell J. R. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1967, v. 11, N 2, p. 211; 1967, v. 11,
№ 2, p. 227.

15. Makaruk L. *Prace nauk. politechn. warsz. chem.*, 1974, N 14, p. 1.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
14.1.1982

HEATS OF INTERACTION OF POLYVINYL CHLORIDE
WITH PLASTICIZERS, KINETICS OF SWELLING
AND PHASE EQUILIBRIUM

*Tager A. A., Bessonov Yu. S., Ikanina T. V., Rodionova T. A.,
Suvorova A. I., El'boim S. A.*

Summary

The complete phase diagrams of PVC – dibutyl phthalate and PVC – tricrezyl phosphate systems have been obtained, their glass transition temperatures have been found and the heats of swelling of PVC in cyclohexane and six commercial plasticizers have been determined. At room temperature the interaction of PVC with plasticizers is shown to be accompanied by essential exothermal effects being decreased in the 20–40° temperature range. This fact is in agreement with literature data on the temperature dependence of the elasticity modulus of these systems and confirms the concept of the relation of «antiplasticization» with strong energetic interactions.