

УДК 541.64 : 536.7

НЕАДДИТИВНОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СМЕСЕЙ ПЛАСТИФИКАТОРОВ С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ

Барашков О. К., Барштейн Р. С.

Рассмотрены концепции, предлагавшиеся в литературе для объяснения неаддитивности взаимодействия полимеров со смесями растворителей. Показана их неприменимость к ПВХ со смесями пластификаторов. На основании экспериментальных данных, полученных методом обращенной газовой хроматографии, сделан вывод о том, что наиболее резко неаддитивность взаимодействия ПВХ со смесью пластификаторов проявляется при интенсивном термодинамическом взаимодействии компонентов пластифицирующей смеси между собой.

Пластификация ПВХ смесями пластификаторов является эффективным приемом для получения пластифицированных композиций, обладающих необходимым комплексом свойств [1].

Преимущество использования смесей пластификаторов заключается в том, что становится возможным создание композиций, обладающих таким комплексом свойств, который не может быть получен в композициях на основе индивидуальных пластификаторов. Это результат того, что действие смеси пластификаторов не является простой суммой действия каждого из пластификаторов, входящих в состав пластифицирующей смеси. Так, например, применение смеси пластификаторов может увеличить совместимость и сделать композицию термодинамически более устойчивой [2].

Следует отметить, что неаддитивные эффекты наблюдаются далеко не для каждой пары пластификаторов, а в тех случаях, когда они имеют место, величина отклонения от аддитивности зависит от соотношения между компонентами пластифицирующей смеси. В связи с этим важным становится подбор пар пластификаторов, для которых эффект неаддитивности выражен в наибольшей степени. Предсказать состав таких пар теоретически в настоящее время не представляется возможным, эмпирический же подбор требует проведения большого числа экспериментов. Выяснение природы наблюдавшихся неаддитивных эффектов позволило бы целенаправленно подбирать пары пластификаторов и их соотношения в пластифицирующей смеси для наиболее полного использования фактора неаддитивности.

Как известно, именно термодинамическое взаимодействие пластификатора с ПВХ определяет температуру переработки полимера и оказывает существенное влияние на свойства пластика [3–5].

В то же время неаддитивность термодинамического взаимодействия в тройных системах – давно известный факт [6]. Яркое ее проявление – растворимость полимера в смеси растворителей, в каждом из которых в отдельности этот полимер нерастворим [2]. Теоретический анализ термодинамики взаимодействия в системах полимер – растворитель 1 – растворитель 2 был проведен Скоттом [7] в рамках теории растворов полимеров Флори – Хаггинса. На основе представлений Скотта в работах [8, 9] интерпретировано влияние изменения состава смеси растворителей на величину критической температуры растворения полимера. Получено выражение, связывающее изменение критической температуры растворения при изменении состава растворителя с термодинамическим параметром взаимодействия компонентов системы между собой.

$$\frac{dT_p}{dX} = \left(\chi_{23} - \chi_{13} - \frac{v_2}{v_1} \cdot \chi_{12} \right) / \left(- \frac{d\chi_{13}}{dT} \right), \quad (1)$$

где T_p — критическая температура растворения; X — мольная доля растворителя 2 в смеси растворителей; χ_{12} , χ_{13} , χ_{23} — параметры термодинамического взаимодействия; v_2/v_1 — отношение мольных объемов растворителей 2 и 1.

Как видно из уравнения, понижению верхней критической температуры растворения полимера способствует положительная величина параметра взаимодействия между компонентами смеси растворителей, поскольку $d\chi_{13}/dT$ меньше нуля и знак правой части уравнения (1) будет определяться знаком числителя. Положительная величина параметра взаимодействия между компонентами смеси растворителей χ_{12} свидетельствует об ослаблении межмолекулярного взаимодействия между ними. Вывод о том, что ослабление межмолекулярного взаимодействия между компонентами смеси растворителей усиливает растворяющую способность, связан с предположением Скотта [7] об аддитивности взаимодействия в трехкомпонентных системах. Однако оно не соответствует действительности, и наличие избирательной сорбции полимером одного из компонентов бинарного растворителя приводит к существенным отклонениям от теоретических предсказаний, основанных на модели Скотта [10]. Согласно Скотту, причина неаддитивного действия на полимер смешанных растворителей заключается во взаимодействии между компонентами смешанного растворителя. Следует заметить, что концепция Скотта, восходящая по существу к представлениям о строении жидкости Ван-дер-Ваальса, не принимает во внимание наличие упорядоченности в жидкости.

Иное объяснение неаддитивности взаимодействия полимера со смешанным растворителем дано в работе [11]. Оно основано на концепции параметра растворимости. Смешанный растворитель рассматривается как простая жидкость, имеющая величину параметра растворимости

$$\delta = \delta_1 \varphi_1 + \delta_2 \varphi_2, \quad (2)$$

где δ — параметр растворимости смешанного растворителя; δ_1 , δ_2 — параметры растворимости компонентов смешанного растворителя; φ_1 , φ_2 — объемные доли компонентов смешанного растворителя.

Параметр растворимости, получившейся в результате смешения двух растворителей простой жидкости, может оказаться ближе к параметру растворимости полимера, чем параметры исходных компонентов, в результате чего полимер будет растворяться в смеси нерастворителей. Взаимодействием компонентов смешанного растворителя между собой в рамках этой схемы пренебрегают.

Таким образом, имеются две концепции для объяснения неаддитивности действия смешанного растворителя на полимер, причем обе они опираются на аддитивные схемы: аддитивность взаимодействия в модели Скотта и аддитивность свойства в модели, основанной на применении параметра растворимости. В нашей работе на примере систем ПВХ — диоктилфталат (ДОФ) — трифенилfosфат (ТФФ), а также ПВХ — ДОФ — трикрезилфосфат (ТКФ) предпринята попытка выяснить, какая из этих двух концепций способна наилучшим образом объяснить неаддитивность взаимодействия, наблюдающуюся в этих системах.

В работе использовали суспензионный ПВХ С-70 с $M=6,8 \cdot 10^4$ (определенена вискозиметрически), промышенные образцы пластификаторов применяли без дальнейшей очистки. Температуры растворения и термодинамические параметры взаимодействия ПВХ с пластификаторами и их смесями определяли по методу, описанному в работах [12, 13]. Параметры взаимодействия между пластификаторами определяли методом обращенной газовой хроматографии (ОГХ) [14]. Работу проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности, газ-носитель — гелий. Пластификаторы и их смеси наносили в качестве неподвижных фаз на твердый носитель — хромосорб-W фракции 0,2–0,4 мм по стандартной хроматографической методике [15]. Летучим сорбатом служил *n*-попан, поскольку применение алканов в качестве сорбатов наиболее оправдано [16]. Методика эксперимента и обработка данных для получения величин параметров взаимодействия описаны в монографии [14].

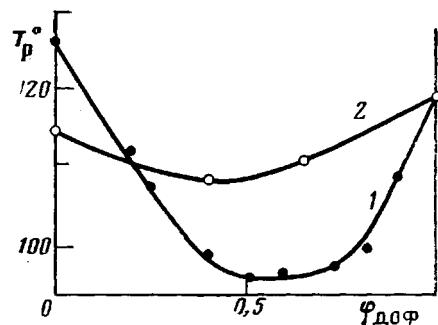


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость температуры растворения T_p от объемной доли ДОФ в смесях ДОФ – ТФФ (1) и ДОФ – ТКФ (2)

Рис. 2. Зависимость параметра взаимодействия ПВХ – (ДОФ+ТФФ) от состава смеси пластификаторов. Сплошная линия – величины вычисленные по экспериментальным данным, штриховая – по правилу аддитивности

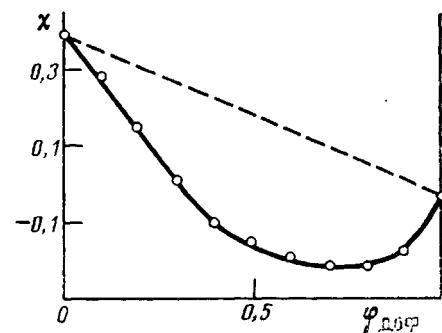


Рис. 2

Зависимость температуры растворения ПВХ от объемной доли ДОФ в смеси пластификаторов представлена на рис. 1. Как видно из рис. 1, для системы ДОФ – ТФФ наблюдается сильный неаддитивный эффект, заключающийся в резком снижении температуры растворения ПВХ в смеси пластификаторов. Этот эффект чрезвычайно полезен в технологическом отношении, так как позволяет снизить температуру переработки ПВХ, что в свою очередь приводит к снижению энергозатрат и ослаблению деструктивных эффектов. Из кривой зависимости температуры растворения ПВХ в смеси пластификаторов ДОФ – ТФФ вычислен параметр взаимодействия ПВХ со смесью пластификаторов как функция состава пластифицирующей смеси. Величина χ во всей области составов смешена в отрицательную область по сравнению с аддитивной (рис. 2), что указывает на усиление взаимодействия ПВХ с пластифицирующей смесью. Причиной снижения температуры растворения ПВХ в пластифицирующей смеси является изменение параметра взаимодействия, так как кривая зависимости температуры растворения ПВХ в смеси пластификаторов, рассчитанная из условия аддитивности ($\chi = \chi_1 \varphi_1 + \chi_2 \varphi_2$), лежит в области более высоких температур (рис. 1).

Согласно рассмотренным объяснениям неаддитивности взаимодействия в тройных системах, причиной наблюдавшихся эффектов может быть или значительная положительная величина параметра взаимодействия между компонентами пластифицирующей смеси, или благоприятное изменение параметра растворимости смеси.

Рассмотрим сначала второе предположение. Полученные экспериментальные факты противоречат ему. Так, величина параметра растворимости ТФФ (9,8) гораздо ближе к $\delta_{\text{ПВХ}} = -9,7$, чем $\delta_{\text{ДОФ}} = 8,9$ [2], тогда как $\chi_{\text{ПВХ-ТФФ}} = 0,39$, а $\chi_{\text{ПВХ-ДОФ}} = -0,01$, т. е. обсуждаемая концепция неприменима в данном случае к исходным двухкомпонентным системам, тем более она не пригодна для описания трехкомпонентной системы. Действительно, для простой жидкости любого состава при содержании ДОФ более 10% разность между ее параметром растворимости и $\delta_{\text{ПВХ}}$ будет расти с увеличением содержания ДОФ, смешая тем самым χ в область более положительных значений. Экспериментальная картина совершенно иная (рис. 2). Следовательно, концепция, основанная на применении параметров растворимости для анализа термодинамики взаимодействия ПВХ с пластификаторами, не дает достоверных результатов. Учитывая критику необоснованного применения параметров растворимости, данную в работе [16], такой результат нельзя считать неожиданным.

Для проверки концепции Скотта необходимо располагать значениями параметров взаимодействия между компонентами смеси пластификаторов. Полученные с помощью метода ОГХ величины параметров взаимодей-

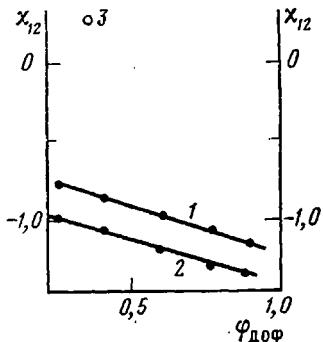


Рис. 3

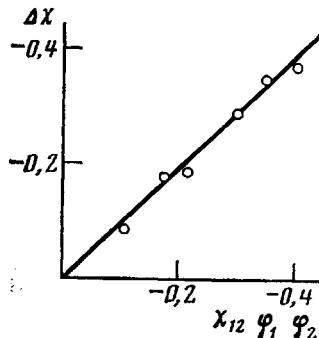


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость параметров взаимодействия пластификатор — пластификатор от объемной доли ДОФ в смесях ДОФ — ТФФ (1, 2) и ДОФ — ТКФ (3)

Рис. 4. Зависимость разности между экспериментальными и аддитивными значениями параметра взаимодействия $\Delta\chi$ в системе ПВХ — (ДОФ + ТФФ) от величины $\chi_{12}\varphi_1\varphi_2$

ствия между пластификаторами χ_{12} представлены на рис. 3. Принципиальным моментом является то, что для системы ДОФ — ТФФ во всем исследованном диапазоне составов и температур величины χ_{12} отрицательны, причем с ростом температуры их значения смещаются в сторону уменьшения отрицательных значений. В системе ДОФ — ТКФ величины χ_{12} положительны и по абсолютной величине гораздо меньше, чем в системе ДОФ — ТФФ. Если экспериментальные данные по величинам χ_{12} в системе ПВХ — ДОФ — ТФФ подставить в уравнение Скотта [10]

$$\chi = \chi_1\varphi_1 + \chi_2\varphi_2 - \chi_{12}\varphi_1\varphi_2, \quad (3)$$

(χ — параметр взаимодействия полимера со смесью пластификаторов; χ_1 , χ_2 — параметры взаимодействия полимера с пластификаторами 1 и 2; χ_{12} — параметр взаимодействия между пластификаторами 1 и 2; φ_1 , φ_2 — объемные доли пластификаторов 1 и 2 в смеси), то величина χ_{12} для системы ДОФ — ТФФ, вычисленная по этому уравнению, при $\varphi_1 = \varphi_2 = 0,5$ составит 1,4. Таким образом, возникает противоречие между экспериментальными данными и предсказаниями теории Скотта в случае сильного взаимодействия между компонентами пластифицирующей смеси. В системе ДОФ — ТФФ наблюдается прямая связь величины отклонения параметра взаимодействия ПВХ — (ДОФ+ТФФ) от аддитивного значения с величиной $\chi_{12}\varphi_1\varphi_2$ (рис. 4), что указывает на интенсивное термодинамическое взаимодействие между компонентами пластифицирующей смеси как на причину проявления сильных неаддитивных эффектов. Вместе с тем эти данные свидетельствуют также и о том, что взаимодействие в трехкомпонентных системах однозначно не выражается через взаимодействие в двухкомпонентных системах, образованных компонентами трехкомпонентной, в том виде, как это сделано в теории Скотта.

Для системы ДОФ — ТКФ определенный хроматографический параметр взаимодействия при 100° составил 0,2. Неаддитивный эффект для этой системы выражен гораздо слабее, чем для системы ДОФ — ТФФ (рис. 1), причем в данном случае наблюдается качественное соответствие с теорией Скотта, т. е. эта теория оправдывает себя при слабых взаимодействиях.

В работе [17] отмечено, что улучшение растворяющей способности смешанного растворителя (снижение верхней критической температуры растворения) наблюдается тогда, когда величина избыточной свободной энергии смешения $\Delta G_E > 0$, т. е. ослабление межмолекулярных связей при образовании раствора способствует улучшению растворяющей способности. Аналогичная точка зрения высказана в работе [18], в которой калориметрическим методом исследована термодинамика взаимодействия смесей

пластификаторов с ПВХ, а также компонентов этих смесей между собой.

Для смесей, состоящих из двух диэфирных пластификаторов дидодецилфталат — диоктиладипинат и дидодецилфталат — диоктилсебацинат, при смешении $\Delta H \approx 0$. Соответственно для них характерна аддитивная зависимость температуры растворения ПВХ от состава смеси. Для смесей, состоящих из диэфирного и полиэфирного пластификаторов (смеси диоктилдипината, диоктилсебацината, дидодецилфталата с дигидрированным эфиром полипропиленгликольдипината), при смешении $\Delta H > 0$, причем максимальное значение ΔH и максимальное отклонение температуры растворения от аддитивного значения наблюдается при одном и том же составе. В то же время в работе [18] показано, что в смесях диэфирного и полиэфирного пластификаторов разрушаются молекулярные ассоциаты, т. е. в данном случае разрушение упорядоченной структуры способствует усилению взаимодействия пластифицирующей смеси с полимером.

Таким образом, рассмотренный литературный материал, а также полученные в работе результаты позволяют выявить, что причиной неаддитивных эффектов при пластификации ПВХ смесями пластификаторов является термодинамическое взаимодействие между компонентами пластифицирующей смеси. Пластифицирующие системы, где такое взаимодействие наблюдается, перспективны в технологическом отношении и с точки зрения использования фактора неаддитивности при получении пластифицированных композиций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ченборисова Л. Я., Барштейн Р. С., Манушин В. И., Малышев Л. Н., Жихаревич Л. Б., Сагитов Р. Я. Пласт. массы, 1981, № 4, с. 11.
2. Козлов П. В., Панков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982, с. 223.
3. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975, с. 248.
4. Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982, с. 197.
5. Schreiber H. P. Polymer Engng Sci., 1969, v. 9, № 4, p. 311.
6. Финдлей А. Правило фаз и его применение. М.: ОНТИ, 1935.
7. Scott R. L. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 3, p. 279.
8. Horta A., Fernandez-Pierola I. Polymer, 1981, v. 22, № 6, p. 783.
9. Horta A., Prolongo M. G., Masegosa R. M., Hernandez-Fuentes I. Polymer, 1981, v. 22, № 9, p. 1147.
10. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 544.
11. Chen C. T. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 5, p. 1603.
12. Anagnastopoulos C. E., Coran A. Y., Gamrath H. R. Mod. Plast., 1965, v. 43, № 1, p. 102.
13. Волченко В. В., Барштейн Р. С. Пласт. массы, 1974, № 9, с. 62.
14. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наук. думка, 1976, с. 127.
15. Супина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии. М.: Мир, 1977, с. 256.
16. Тагер А. А., Колмакова Л. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 483.
17. Cowil J. M. G., McEwen I. J. Macromolecules, 1974, v. 7, № 4, p. 291.
18. Овчинников Е. Ю. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1983.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
25.IV.1984

NONADDITIVITY OF THERMODYNAMIC INTERACTION OF PLASTICIZERS MIXTURES WITH POLYVINYL CHLORIDE

Barashkov O. K., Barshteyn R. S.

Summary

The concepts proposed in literature for nonadditive interaction of polymers with solvents' mixtures are discussed. The impossibility of their application to the PVC-plasticizers system is shown. On the basis of experimental data obtained by reversed gas chromatography method the conclusion about the most sharp manifestation of nonadditivity of interaction of PVC with the plasticizers mixture for the case of intensive thermodynamic interaction of components of the mixture is made.