

УДК 541.64:536.7

**СОВМЕСТИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ И СТЕКЛОВАНИЕ СМЕСЕЙ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛОВЫМ ЭФИРОМ
1,10-ДЕКАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ.
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИФИКАТОРА**

*Новикова Л. В., Мосеева Е. М., Бабинков А. Г.,
Рабинович И. Б., Овчинников Ю. В., Теплов Б. Ф.,
Подгорнов В. А.*

Изучена теплоемкость ди-2-этилгексилового эфира 1,10-декандикарбоновой кислоты в области 4–320 К. Определены термодинамические параметры плавления. В интервале 80–320 К измерена теплоемкость смесей ПВХ, содержащих от 10 до 85 вес.% пластификатора. Изучено стеклование и определена совместимость пластификатора с полимером.

Изучение пластификации ПВХ ди-2-этилгексиловым эфиром 1,10-декандикарбоновой кислоты (ДОД) вызвано необходимостью получения морозостойких ПВХ-пластикатов с заменой дорогостоящего диоктилсебацината, который обычно используют при их создании более дешевым пластификатором.

В ряде работ [1–3] был применен калориметрический метод изучения пластификации полимеров низкомолекулярными жидкостями, который состоит в измерении температурной зависимости теплоемкости изучаемых смесей и энталпии плавления фазы пластификатора, когда количество последнего превышает растворимость его в смеси. Этот метод позволяет выявить температуры физических переходов в исследуемых композициях, определить совместимость компонентов.

В данной работе изучена теплоемкость чистого ДОД и его смесей с ПВХ в области 4(80)–320 К.

Образец ДОД¹, по данным хроматографического анализа, содержал 98,8 вес.% основного вещества. При 293 К он имел плотность $9,07 \cdot 10^2$ кг/м³, показатель преломления 1,4520, вязкость 25,76 МПа·с. Образец ПВХ с константой Фикентчера K-72 был получен супензионной полимеризацией из мономера чистотой 99,99%. Смеси полимера с пластификатором выдерживали при 373–453 К в течение 1–6 ч в зависимости от содержания ДОД. Для термостабилизации ПВХ в композиции вводили стеарата бария и кадмия по 1 вес.%. Из полученных смесей прессовали таблетки при 453 К и давлении 0,5 МПа.

Для измерения теплоемкости C_p° использовали вакуумный адиабатический калориметр, конструкция которого и методика работы описаны в работе [4]. Погрешность измерений составляла 5% ниже 10 К, 1% между 10 и 30 К и 0,3% в интервале 30–320 К.

При охлаждении жидкого ДОД от 300 до 80 К со скоростью 0,16 град/с он переохлаждался и стекловался. При последующем нагревании в интервале 160–170 К теплоемкость стеклообразного ДОД (рис. 1, кривая 2) начинает аномально возрастать, что обусловлено его расстекловыванием. По излому кривой температурной зависимости энтропии [5] аморфного ДОД установили, что его температура стеклования T_c составляет 175 ± 1 К. При нагревании аморфного ДОД несколько выше 175 К происходило самопроизвольное выделение теплоты, обусловленное кристаллизацией переохлажденной жидкости, которая в адиабатических условиях протекала весьма медленно. Кристаллизации приводила также остановка охлаждения жидкого ДОД в интервале 180–220 К.

Посредством ступенчатого охлаждения от 250 К и последующего нагревания определили теплоемкость ДОД в состоянии переохлажденной жидкости в области 220–250 К (рис. 1, кривая 3').

¹ Образец ДОД был синтезирован сотрудниками НПО «Пластмассы» (Москва) В. П. Мерзликиной и В. И. Кириллович.

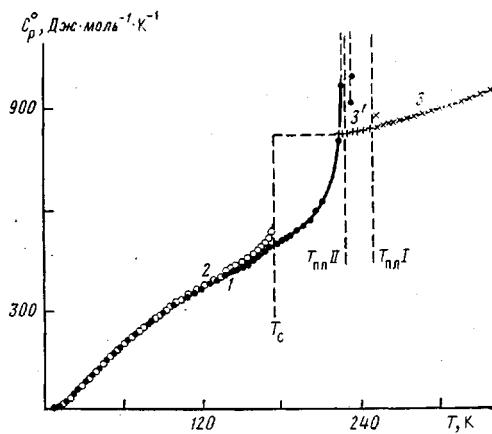


Рис. 1. Теплоемкость ДОД: 1 – кристалл, 2 – стекло, 3' – переохлажденная жидкость, 3 – жидкость. $T_c = 175$ К

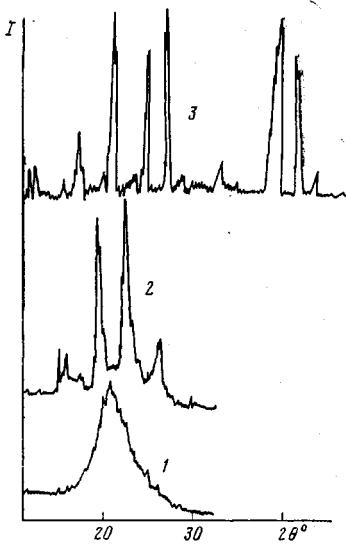


Рис. 2. Рентгенограммы ДОД стеклообразного (173 К) (1), кристаллов II (203 К) (2) и I (230 К) (3)

В интервале 4–80 К кристаллический и стеклообразный ДОД имеют практически одинаковую теплоемкость, а при 80–180 К значения C_p° кристаллов на несколько процентов меньше C_p° стеклообразного ДОД. Во всех опытах по измерению C_p° кристаллического ДОД в области ~175 К наблюдали незначительную аномалию, связанную с расстекловыванием небольшого количества незакристаллизованного (аморфного) ДОД. Степень кристалличности, рассчитанная по отношению скачков теплоемкости при расстекловывании полностью аморфного и закристаллизованного образца ДОД, составляла 96–98%.

При кристаллизации переохлажденного метастабильного жидкого ДОД в интервале 180–220 К образуется его модификация (кристалл II), по-видимому, также метастабильная. При 229,3 К происходит плавление кристаллов II. Образующаяся при этом жидкость оказывается нестабильной относительно стабильной кристаллической модификации (кристаллы I) ДОД и самопроизвольно переходит в нее с выделением теплоты. При 248,4 К происходит плавление кристаллов I (рис. 1). Таким образом, ДОД проявляет монотропию [6].

Методом непрерывного ввода теплоты в калориметр [7] определены энталпии плавления $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$ модификаций ДОД I и II, которые в расчете на 100% кристалличности равны соответственно 38,2 и 44,2 кДж·моль⁻¹, а также температуры плавления $T_{\text{пл}}^\circ$ обеих модификаций: $T_{\text{пл}}^\circ(\text{II}) = 229,3$ К, $T_{\text{пл}}^\circ(\text{I}) = 248,4$ К. Приведенные выше температуры плавления модификаций ДОД представляют собой наиболее высокие температуры соответствующих интервалов плавления. Полагая, что плавление проходит изотермично, по $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$ и $T_{\text{пл}}^\circ$ рассчитали энтропию этого процесса: $\Delta S_{\text{пл}}^\circ(\text{I}) = 178,1$ и $\Delta S_{\text{пл}}^\circ(\text{II}) = 166,6$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

В целях подтверждения факта кристаллизации ДОД в двух модификациях был выполнен рентгенографический анализ². Как видно из рис. 2, на котором представлены рентгенограммы ДОД, при 170 К он стеклообразен, а при 200 и 230 К кристалличен, но находится в разных модификациях, что согласуется с результатами термохимических исследований.

В таблице для области 0–320 К приведены усредненные значения теплоемкости C_p° ДОД, его энталпия $H^\circ(T)$, энтропия $S^\circ(T)$ и энергия Гиббса $G^\circ(T)$ за вычетом значений этих функций при 0 К.

² Рентгенографический анализ выполнен Е. П. Москвичевым.

Термодинамические функции ДОД

<i>T, K</i>	<i>C^o_p</i> , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	<i>H^o(T) - H^o(0)</i> , КДж·моль ⁻¹	<i>S^o(T) - S^o(0)</i> , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	<i>-[G^o(T) - H^o(0)]</i> , КДж·моль ⁻¹
-------------	--	--	--	---

Кристаллы II

20	49,30	0,3491	25,01	0,1511
40	134,4	2,183	85,04	1,219
60	210,0	5,650	154,3	3,607
80	272,2	10,48	223,3	7,386
100	325,7	16,47	289,9	12,52
120	372,3	23,46	353,5	18,97
140	415,0	31,33	414,1	26,65
160	458,1	40,06	472,4	35,52
180	501,3	49,66	528,8	45,53
200	543,6	60,10	583,8	56,66
220	586,1	71,40	637,6	68,88
229,3	605,8	76,94	662,3	74,92

Кристаллы I

229,3	605,8	76,94	662,3	74,92
240	628,2	83,55	690,4	82,16
248,4	645,8	88,90	712,3	88,04

Жидкость

229,3	830,5	115,1	828,9	74,92
240	835,7	124,1	866,9	84,00
260	852,6	140,9	934,4	102,0
280	873,0	158,2	998,3	121,3
300	896,2	175,9	1059	141,9
320	921,5	194,0	1118	163,7

Стекло

20	49,3	0,3502	28,22	0,2142
40	134,4	2,184	88,25	1,346
60	210,0	5,651	157,5	3,799
80	274,6	10,51	226,9	7,646
100	329,1	16,54	294,1	12,86
120	377,7	23,61	358,1	19,39
140	426,2	31,65	420,2	27,18
160	477,7	40,68	480,4	36,19

Переохлажденная жидкость

180	815,7	52,46	547,6	46,42
200	821,0	68,53	633,9	58,25
220	827,0	85,01	712,4	71,72
230	830,7	93,30	749,3	79,03

Для расчета указанных величин теплоемкость кристаллического ДОД экстраполировали к 0 К по закону Дебая, а стеклообразного ДОД — по формуле $C_p^o = BT$. Расчеты указанных функций выполнены численным интегрированием экспериментальных зависимостей $C_p^o = f(T)$ и $C_p^o = f(\ln T)$ на ЭВМ «Наира-К» и по уравнению Гиббса — Гельмгольца. Энтропию стеклообразного ДОД при 0 К рассчитали по методу, описанному в работе [8], полученное значение $S^o(0) = 80$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ близко к величине конфигурационной энтропии жидкого ДОД (78 Дж·моль⁻¹·К⁻¹), рассчитанной методом Гиббса — Димарцио [9].

Температурные зависимости теплоемкости смесей ПВХ, содержащих до 54,8 вес. % пластификатора, представлены на рис. 3, а. На построенных кривых выявляется только один физический переход — расстекловывание. Соответствующие значения T_c , определенные тем же методом, что и для чистого ДОД, приведены ниже.

Содержание ДОД в смеси, вес. %	9,58	20,0	29,3	54,8	62,3	69,8	85,1
T_c, K	312	222	201	179	180	178	180
$T_{пл}, K$	—	—	—	—	220,4	224,5	227,5

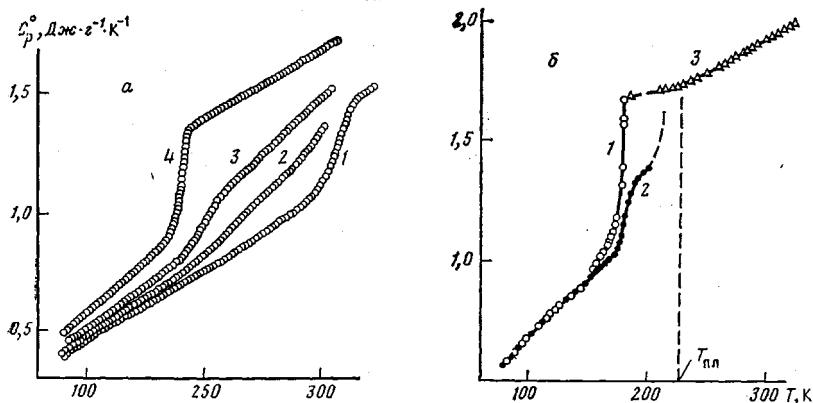


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости смесей ПВХ – ДОД:
 а: 1 – 9,58; 2 – 20,0; 3 – 29,3; 4 – 54,8 вес.% пластификатора; б: 85,1 вес.%
 пластификатора; 1 – смесь стеклообразного раствора ДОД в ПВХ и
 стеклообразного избытка ДОД; 2 – тот же раствор (или смесь в высоко-
 эластическом состоянии выше его T_c) и частично-кристаллический
 избыток ДОД; 3 – смесь высокоэластического раствора ПВХ в ДОД и
 жидкого ДОД ($T_{пл}$ – температура плавления ДОД в смеси)

Для образцов с большим содержанием ДОД получена более сложная картина. На рис. 3, б для примера представлены данные по теплоемкости образца, содержащего 85,1 вес.% ДОД. При его первоначальном охлаждении до 80 К со скоростью 0,1 град/с смесь застекловывается. В процессе последующего нагревания проявилось расстекловывание (рис. 3, б, кривая 1) при 176 К, которое относилось к смеси в целом. Около 182 К происходило выделение энергии, что было вызвано кристаллизацией избыточного количества ДОД в модификации II³, нерастворимого в полимере. После этого изучаемую смесь быстро охлаждали до 80 К и снова измеряли теплоемкость. Наблюдали ее подъем в области 160–180 К, обусловленный расстекловыванием раствора ДОД в ПВХ и незакристаллизовавшейся части избытка пластификатора по сравнению с его растворимостью. Так как даже в индивидуальном ДОД кристаллизация его в той или другой модификации затруднена, полностью закристаллизовать избыток пластификатора в его смесях с ПВХ не удалось.

Для определения температуры плавления ДОД в его смесях с ПВХ были проведены опыты по дробному плавлению кристаллов пластификатора. Выполнены также измерения теплоемкости смеси высокоэластического раствора ДОД в ПВХ и переохлажденного жидкого ДОД в области 215–228 К (рис. 3, б, кривая 3). Охладить смесь ниже 215 К не удавалось из-за начинающейся кристаллизации пластификатора. Найденные температуры физических переходов изученных смесей приведены выше.

Совместимость ДОД с ПВХ определяли калориметрическим методом, предложенным авторами работы [1]. Он состоит в определении нерастворившейся части введенного в полимер пластификатора (избытка над растворимостью) по ее энталпии плавления и удельной энталпии плавления пластификатора. Однако из-за отсутствия точных данных о достижимой в условиях эксперимента кристалличности ДОД невозможно было надежно определить его удельную энталпию плавления. В связи с этим воспользовались вариантом указанного метода, описанным в работе [10]. А именно, применив метод, предложенный в работе [1], к двум смесям (69,8 и 85,1 вес.% ДОД), совместно решили расчетные уравнения так, что удельная энталпия плавления ДОД была исключена. При этом принимали, что степень кристалличности избытка ДОД в обеих указанных смесях одинакова. Найдено, что растворимость ДОД в ПВХ при 225 К составляет 30 ± 5 вес.%.

³ Кристаллизация ДОД в модификации I из смесей ПВХ – ДОД сильно затруднена и требует очень большого времени выдержки образца при температуре кристаллизации.

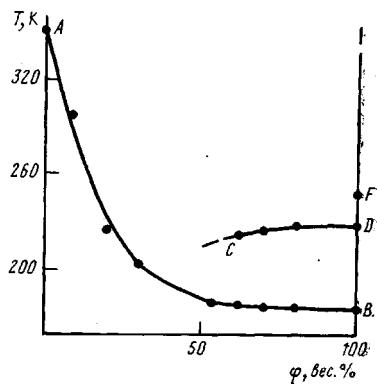


Рис. 4. Зависимость температур стеклования AB и плавления CD — смесей ПВХ от содержания ф ДОД. F — $T_{\text{пл}}$ кристаллов ДОД модификации I

В работе [11] приведены данные о T_c смесей ПВХ — ДОД и совместности пластификатора с полимером, существенно отличные от наших. Полагаем, что это обусловлено недостатками методов, использованных в этой работе.

По полученным данным построены зависимости $T_{\text{пл}}(\Pi)$ ДОД и T_c смесей ПВХ — ДОД от их состава (рис. 4). Из приведенных данных следует, что по своей эффективности относительно понижения температуры стеклования ПВХ (30 вес.% пластификатора снижают T_c на 150 К) ДОД не уступает диоктилсебацинату [12] и может быть использован при создании морозостойких пластиков на основе ПВХ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рабинович И. Б., Мартыненко Л. Я., Шейман М. С., Овчинников Ю. В., Калякин Н. В., Зарудаева С. С. В кн.: Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1972, вып. 2, с. 98.
2. Рабинович И. Б., Зарудаева С. С., Мочалов А. Н., Лукьянова Н. В., Пегова Е. Б., Хлюстова Т. Б., Урьяз В. Ф. В кн.: Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1974, вып. 1, с. 118.
3. Моеева Е. М., Маслова В. А., Рабинович И. Б., Нестеров В. М. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 10, с. 774.
4. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, вып. 6, с. 89.
5. Alford S., Dole M. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 18, p. 4774.
6. Физика и химия твердого состояния органических соединений/Под ред. Пентина Ю. А. М.: Мир, 1967, с. 69.
7. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966, ч. II, с. 356.
8. Лебедев Б. В., Рабинович И. Б. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 3, с. 641.
9. Adam G., Gibbs J. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 1, p. 139.
10. Фаминская Л. А., Маслова В. А., Осипова В. Н. Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1978, вып. 7, с. 93.
11. Суворова А. И., Андреева В. М., Иканина Г. В., Зырянова Л. К., Сорокина И. И., Тагер А. А. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 12, с. 910.
12. Рабинович И. Б., Маслова В. А., Фаминская Л. А., Гурьев С. В., Беспалов Ю. А., Федотов Б. Г. Высокомолек. соед., 1982, т. 24, № 4, с. 755.

Поступила в редакцию
29.XI.1983

COMPATIBILITY OF COMPONENTS AND VITRIFICATION OF BLENDS OF POLYVINYL CHLORIDE WITH DI-2-ETNYLHEXYL ESTER OF 1,10-DECANEDICARBOXYLIC ACID. THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE PLASTICIZER

*Novikova L. V., Moseeva Ye. M., Babkin A. G.,
Rabinovich I. B., Ovchinnikov Yu. V., Teplov B. F.,
Podgornov V. A.*

Summary

The heat capacity of di-2-ethylhexyl ester of 1,10-decanedicarboxylic acid has been studied in the 4-320 K range. Its thermodynamic parameters of melting were determined. The heat capacity of PVC blends containing 10-85 weight % of plasticizer was measured in the 80-320 K range. Vitrification was studied and compatibility of plasticizer with polymer was determined.