

О ДИАГРАММАХ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СТУДНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Ермакова Т. Д., Лотменцев Ю. М., Муравьева Т. В.,
Козлов С. Н.

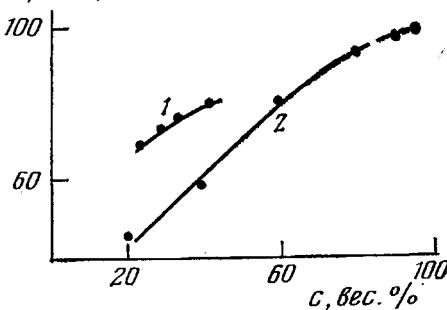
Диаграммы фазового состояния систем полимер — пластификатор широко используются при описании термодинамической устойчивости, структуры и свойств полимерных композиций. В ряде случаев [1—3] диаграммы одних и тех же систем, полученные разными авторами, различаются между собой, что ставит под сомнение правильность методического подхода при решении этой важной задачи. Одна из причин существующих противоречий, очевидно, связана с формальным переносом закономерностей фазового равновесия сравнительно слабо ассоциированных полимерных растворов на студни второго рода (классификация С. П. Папкова). Характерной особенностью студнеобразных систем является наличие достаточно стабильной пространственной макромолекулярной сетки, узлами которой являются микрокристаллиты полимера. Типичным представителем такого рода систем является пластифицированный ПВХ. Известно [4], что количество эффективных узлов пространственной сетки ПВХ уменьшается с увеличением количества пластификатора, вводимого в полимер на стадии изготовления композиции. Степень структурирования пластифицированного ПВХ зависит и от температурно-временной предыстории изготовления и хранения материала.

Из изложенного следует ожидать, что результаты определения пределов совместимости и других термодинамических параметров смешения ПВХ с пластификаторами должны также зависеть от густоты пространственной сетки студня, сформированной на стадии его получения.

Для оценки влияния условий формирования сетки студня на его фазовое состояние были определены пределы растворимости пластификатора ди(2-этилгексил)фталата (ДОФ) в пленках ПВХ, предварительно пластифицированных тем же пластификатором.

Количество ДОФ, вводимого в пленку на стадии ее изготовления, изменяли в пределах 20—95 вес. %. Пленки готовили на основе суспензионного ПВХ марки С-7059М смешением ПВХ и ДОФ в промежуточном растворителе (циклогексаноне) с последующим его удалением путем испарения в вакууме. В качестве второго способа совмещения использовали метод, моделирующий производственный процесс изготовления пластифицированного ПВХ: смешение ПВХ с ДОФ в смесителе при 70° в течение 2 ч и вальцевание при 160—170° в течение 5 мин. Растворимость ДОФ в пленках пластифицированных систем ПВХ — ДОФ определяли с помощью диффузионного микрометода [5], позволяющего измерять концентрацию пластификатора на фазовой границе набухший полимер — пластификатор.

Результаты определения предела совместимости ДОФ с пленками пластифицированного ПВХ представлены на рисунке. Из этих данных следует, что предел совместимости увеличивается по мере роста количества пластификатора, вводимого в пленку на стадии ее изготовления.



Зависимость предела растворимости ДОФ в ПВХ (содержания ДОФ в набухшей пленке c') от начального содержания пластификатора в пленке c ; 40°. 1 — вальцованный пленка, 2 — смешение через растворитель

При большом содержании пластификатора ограниченное набухание пленок переходит в неограниченное растворение. Растворимость ДОФ в вальцовых пленках ПВХ — ДОФ оказалась выше, чем у пленок, изготовленных с помощью растворителя.

Наблюдаемые закономерности набухания можно объяснить влиянием предыстории получения композиции на густоту пространственной сетки студнеобразных систем. Увеличение содержания пластификатора в пленке приводит к образованию более редкой сетки, что вызывает рост растворимости пластификатора в студнеобразной системе. При большом содержании ДОФ (95%) система ПВХ — ДОФ переходит из студнеобразного состояния в обычный раствор, способный к неограниченному разбавлению избытком пластификатора.

Таким образом, при построении диаграмм фазового состояния студнеобразных систем необходимо специально оговаривать предысторию композиции, а в идеальном случае определять параметры пространственной сетки студня, так как это делается при работе с химически спищими полимерами. Очевидно также, что результаты исследований термодинамической устойчивости, в том числе фазовых диаграмм, полученные с использованием методов, которые основаны на определении предела набухания непластифицированного ПВХ в избытке пластификатора, нельзя переносить на пластифицированные полимерные материалы, полученные в условиях, приводящих к изменению параметров пространственной сетки полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суворова А. И., Андреева В. М., Иканина Т. В., Зырянова Л. К., Соркина И. И., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 12. С. 910.
2. Рабинович И. Б., Шейман М. С., Цветкова Л. Я. // Тр. по химии и химической технологии. Термодинамика органических соединений. Горький, 1974, вып. 1(36), с. 123.
3. Чалых А. Е., Белокурова А. П., Комарова Т. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1071.
4. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М., 1975.
5. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М., 1979.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
26.V.1986

УДК 541.64 : 539.2

СТРУКТУРИРОВАНИЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОБУТАДИЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ ДИ- И ТЕТРАВИНИЛОВЫХ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

Говорков А. Т., Мурышкин Д. Л.

Поиск новых отверждающих систем для полимеров, содержащих в качестве заместителей карбоксильные группы, позволяет не только глубже изучить некоторые особенности реакций, приводящих к структурообразованию, но и получить системы, обладающие новыми полезными свойствами (умеренная температура вулканизации, отсутствие побочных продуктов и катализаторов отверждения и другие).

Большой интерес к применению в качестве структурирующих агентов дивиниловых простых эфиров вызван тем, что они позволяют получать спищие полимеры при умеренных температурах [1].

В настоящей работе использовали жидкий карбоксилатный бутадиеновый каучук СКД, представляющий собой сополимер бутадиена и акриловой кислоты. Динамическая вязкость при 25° составляет 500 Па·с. Содержание карбоксильных групп 3,7 вес.%. Структурирующими агентами служили дивиниловый эфир диэтилengлико-