

УДК 541.64 : 532.72

© 1991 г. А. Н. Уткин, З. А. Шарова, Р. М. Васенин,
Л. М. Полухина, Я. А. Штейнберг

ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЙ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД — ДИОКТИЛФТАЛАТ

Изучены температурные и концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии в системе ПВХ — диоктилфталат. Предварительная механоактивация полимерного порошка приводит к увеличению коэффициентов диффузии пластификатора. В процессе переработки смеси в пленку возникают упорядоченные структуры, препятствующие проникновению пластификатора в полимер. В рамках теории свободного объема рассчитана доля недоступных для диффузанта структурных образований. С использованием данных по коэффициентам самодиффузии пластификатора получены температурные зависимости параметра взаимодействия.

В настоящее время результаты диффузионных измерений в системах полимер — низкомолекулярный компонент широко используют не только для получения кинетических констант, но и для анализа структуры полимерной матрицы, оценки термодинамического сродства, определения концентрационных и температурных зависимостей параметров взаимодействия компонентов [1—7]. В данной работе исследованы процессы взаимодиффузии в системе эмульсионный ПВХ — диоктилфталат (ДОФ) с целью анализа структурных изменений в полимере, обусловленных механической активацией и ее влиянием на термодинамическое сродство компонентов.

Механоактивацию порошка ПВХ (марки ЕП-6602 С) проводили в дезинтеграторе при скорости удара 140 м/с [8]. Пленки из исходного (ПВХ_и) и механоактивированного (ПВХ_м) полимера получали на вальцах при 423±5 К с последующим прессованием при 433 К и давлении 15 МПа. Толщина пленок не превышала 120–150 мкм. Для получения концентрационных зависимостей коэффициентов диффузии использовали интерференционный микрометод [9]. В качестве источника излучения применяли гелий-неоновый лазер (длина волны 633 нм). Интерферограммы получены в температурном интервале 408–464 К, точность термостатирования ±0,5 К. Показатель преломления n_D измеряли по стандартной методике на рефрактометре ИРФ-454 Б. Зависимость показателя преломления от объемной концентрации φ линейна во всей области исследуемых температур, что упрощает процедуру перехода от зависимости $n(x)$ к $\varphi(x)$ [10]. Концентрационные профили обрабатывали по методу Матано — Больцмана на ЭВМ типа СМ-4. Данные по ММР получены методом ГПХ на хроматографе ХЖ-1302. Рентгенографические исследования проводили на установке ДРОН-2,0 (CuK α -излучение).

Концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии представлены на рис. 1. По уравнению $D_v = D_{1,\varphi}(1-\varphi_1)$ [6], где φ_1 — концентрация пластификатора, были рассчитаны значения относительных коэффициентов диффузии $D_{1,\varphi}$, концентрационные зависимости которых близки к линейным (рис. 2). Это позволяет, используя методы экстраполяции, найти значения $D_{1,0}$ (относительного коэффициента диффузии ДОФ) при $\varphi_1 \rightarrow 0$, в наибольшей степени чувствительного к структурным особенностям непластифицированного полимера [7].

Анализ данных, приведенных на рис. 2, показывает, что в интервале 408–433 К значения $D_{1,\varphi}$ для пленок ПВХ_и и ПВХ_м в пределах погрешности измерений (5–7%) совпадают. В диапазоне 443–464 К значения $D_{1,\varphi}$ для ПВХ_м превышают $D_{1,\varphi}$ для ПВХ_и, и тем больше, чем меньше содержание пластификатора в системе. На рис. 3 представлены температур-

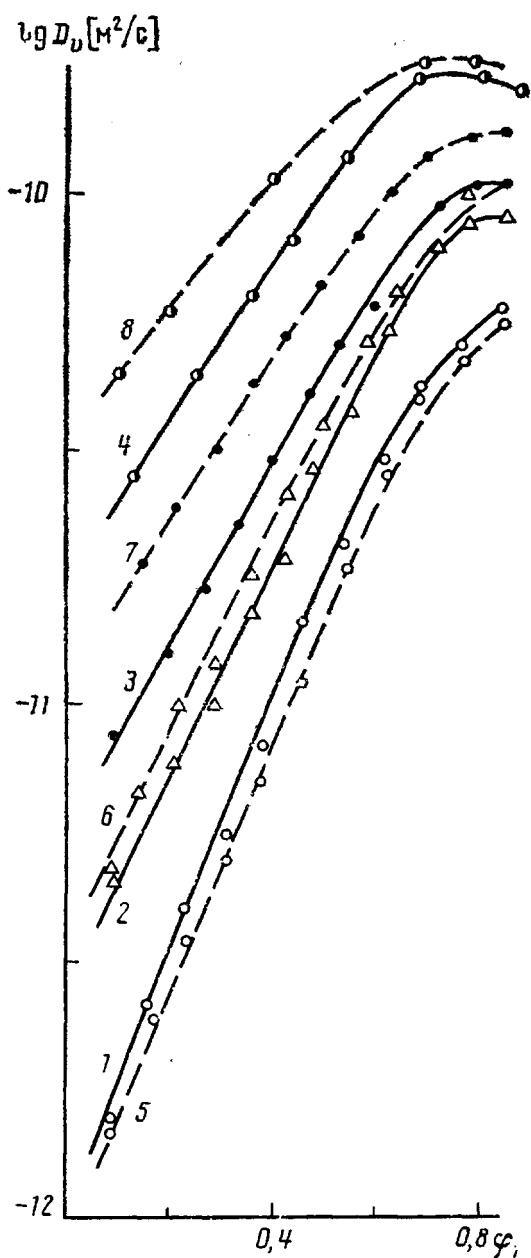


Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии в системах ПВХ_и – ДОФ (1–4) и ПВХ_м – ДОФ (5–8). Здесь и на рис. 2: $T = 408$ (1, 5), 423 (2, 6), 443 (3, 7) и 464 К (4, 8)

ные зависимости в координатах $\lg D_{1,\varphi} - 1/T$. Для пленок из ПВХ_и они линейны во всем исследованном интервале температур и характеризуют постоянство энергии активации диффузии E_D при заданной доле ДОФ. Увеличение доли пластификатора приводит к снижению E_D . Температурная зависимость $\lg D_{1,\varphi} - 1/T$ для ПВХ_м существенно иная. Здесь наблюдается резкое изменение диффузионного параметра в интервале 433–443 К.

Такой тип зависимостей характерен для систем кристаллический полимер – низкомолекулярный компонент, в которых при температуре фазового перехода происходит скачкообразное изменение коэффициентов диффузии, связанное с плавлением кристаллитов. По мере увеличения содержания пластификатора величина скачка уменьшается, а точка разрыва, исходя из теоретических предпосылок, должна смещаться в сторону бо-

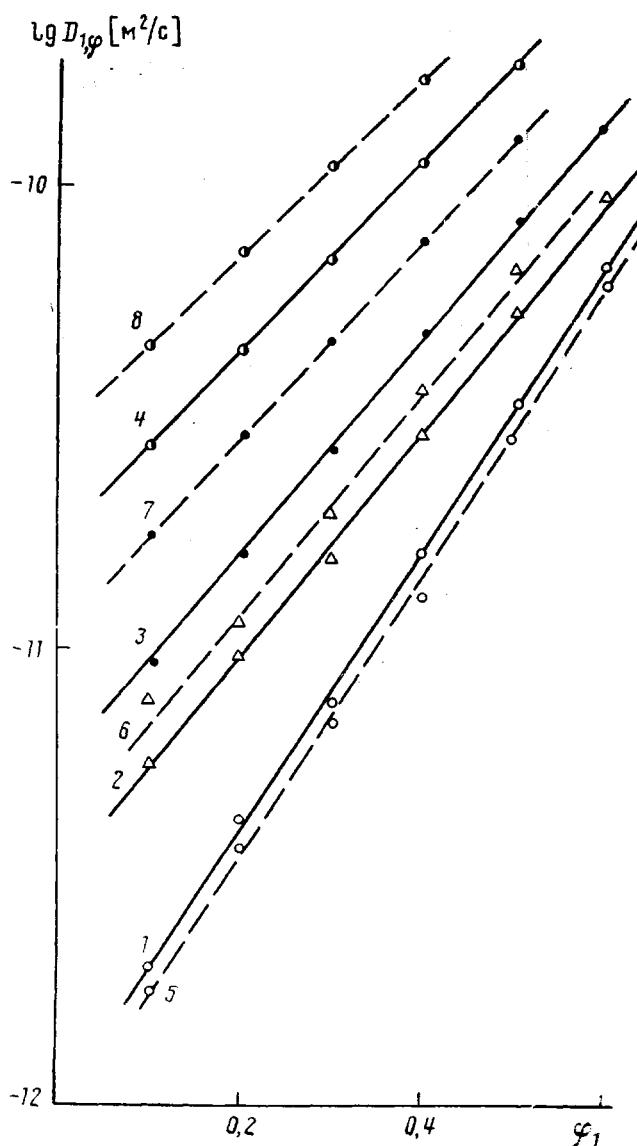


Рис. 2. Концентрационные зависимости относительных коэффициентов диффузии диоктилфталата

лее низких температур [7]. Однако в нашем случае подобного смещения не зафиксировано вследствие большого шага по температуре (10 К). Действительно, рассчитанное по работе [11] значение температуры плавления при $\phi_1=0,6$ составляет 436 ± 2 К, т. е. попадает в интервал 433–443 К.

Анализируя полученные данные, можно предположить, что в процессе механоактивации в полимере происходят структурные и химические превращения, оказывающие значительное влияние на процесс его взаимодействия с ДОФ. Так, данные порошковой рентгенографии и ГПХ свидетельствуют о частичном разупорядочении структуры (уширение максимума интенсивности рассеяния) и росте низкомолекулярной составляющей ММР (рис. 4). Величина как тех, так и других изменений, обнаруживаемая этими методами, составляет $\sim 20\text{--}25\%$ по отношению к ПВХ_к. Многочисленные литературные данные по коэффициентам диффузии в системах полимер – низкомолекулярный компонент свидетельствуют об увеличении $D_{1,\phi}$ по мере уменьшения ММ полимера. Из зависимости $\lg D_{1,\phi} - 1/T$, приведенной на рис. 3, следует, что подобное изменение относительного коэффициента диффузии ДОФ в ПВХ_к происходит лишь

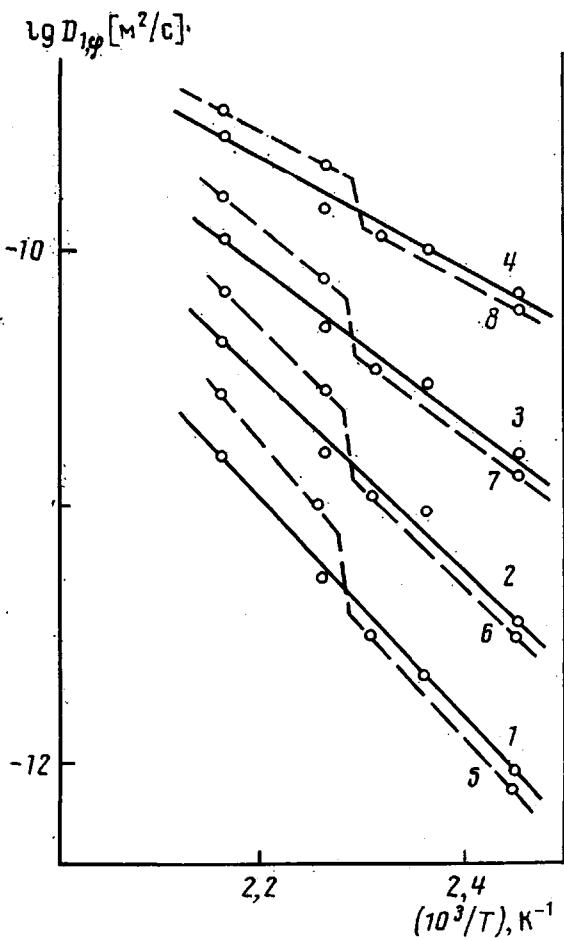


Рис. 3. Температурные зависимости относительных коэффициентов диффузии для различных концентраций диоктилфталата в PVX_n (сплошная линия) и PVX_m (штриховая).
 $\varphi_1 = 0$ (1, 5); 0,2 (2, 6); 0,4 (3, 7) и 0,6 (4, 8)

начиная с температурного интервала 433–443 К. Следовательно, появление низкомолекулярной составляющей ММР в результате механоактивации порошка ПВХ является в свою очередь причиной возникновения в полученной на вальцах пленке структурных образований, недоступных в силу своей высокой упорядоченности для диффузанта.

Возникновение таких образований, очевидно, связано с наличием температурных и сдвиговых ориентационных воздействий на полимер в процессе его переработки. Поэтому температурная зависимость $D_{1,\phi}$ для системы PVX_m – ДОФ (рис. 3) в интервале 406–433 К не является фундаментальной характеристикой физико-химических свойств механоактивированного полимера, так как в значительной степени зависит от истории пленки. Что касается интервала 443–464 К (рис. 3), то вполне очевидно, что в этой области происходят изменения, связанные с разориентацией упорядоченных низкомолекулярных образований и повышением коэффициентов диффузии ДОФ. В этом случае различия температурных зависимостей $D_{1,\phi}$ систем PVX_n – ДОФ и PVX_m – ДОФ могут быть использованы для сравнительных оценок структурных и химических характеристик ПВХ-смол. С этой точки зрения практический интерес представляет расчет доли упорядоченных образований в пленке PVX_m непосредственно из диффузионных данных, что дает возможность оценить долю низкомолекулярной составляющей. Если предположить, что вся низкомолекулярная составляющая принимает участие в образовании упорядоченных структур, то исходя из общих соображений изменение доли свободного объема поли-

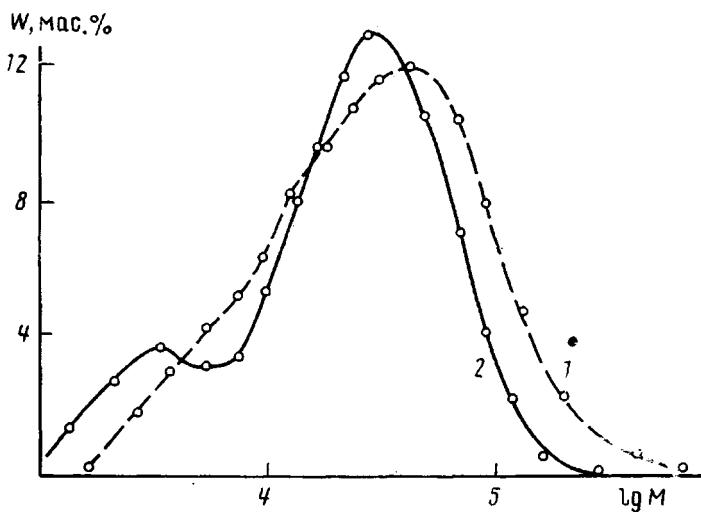


Рис. 4. Дифференциальные кривые ММР ПВХ_н (1) и ПВХ_м (2). W – массовая доля

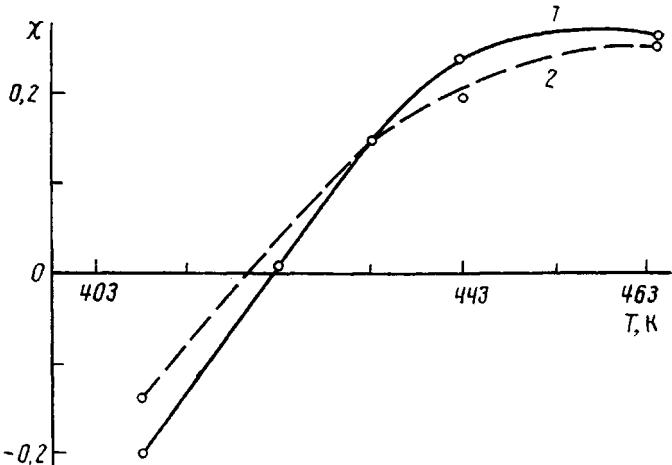


Рис. 5. Температурные зависимости параметра взаимодействия χ для систем ПВХ_н – ДОФ (1) и ПВХ_м – ДОФ (2)

мера пропорционально доле структур, недоступных для диффузанта, или, что одно и то же, доле низкомолекулярной составляющей.

В рамках теории свободного объема [7, 12] была проведена оценка доли низкомолекулярной составляющей $\varphi_{\text{н}}$ по уравнению

$$\lg D_{1,0} = \lg D_a - \frac{B}{2,3f_p(0, T)} \cdot \frac{\varphi_{\text{н}}}{1-\varphi_{\text{н}}}, \quad (1)$$

где $f_p(0, T)$ – функция плотности аморфных частей полимерной матрицы; B – константа; D_a – относительный коэффициент диффузии ДОФ в аморфном аналоге ПВХ при $\varphi_{\text{н}} \rightarrow 0$. D_a находили экстраполяцией температурной зависимости $\lg D_{1,0} - 1/T$ для системы ПВХ_м – ДОФ (рис. 3) из области 443–464 К к 408 К (ниже фазового перехода). Найденное значение $\varphi_{\text{н}} = -30\%$ находится в хорошем согласии с данными порошковой рентгенографии и ГПХ.

Для оценки термодинамического сродства пластификатора к каждому из типов ПВХ по данным диффузионных измерений были рассчитаны температурные зависимости интегральных значений параметра χ , характеризующего в теории Флори – Хаггинса – Скотта степень взаимодействия

компонентов. Расчет проводили по уравнению, приведенному в работе [3]

$$\left(\frac{D_{1,\varphi}}{D_{11}} \right)_{\varphi_1 \rightarrow 1} = 1 - 2\chi, \quad (2)$$

где D_{11}^* – значение парциального коэффициента самодиффузии ДОФ, взятое из работы [12]. Температурные зависимости параметра взаимодействия χ приведены на рис. 5. Точка пересечения зависимостей $\chi - T$ характеризует инверсию степени взаимодействия ДОФ с ПВХ₁ и ПВХ₂ при 433 К, что хорошо согласуется с расчетным значением температуры плавления упорядоченных низкомолекулярных структур, приведенным выше. Характер зависимостей свидетельствует об ухудшении качества растворителя с увеличением температуры для обоих типов ПВХ. Этот факт нельзя объяснить с позиций диаграммы состояния, так как система ПВХ – ДОФ обладает ВКТР (~383 К) [13], что должно приводить к повышению сродства компонентов с увеличением температуры. На наш взгляд, полученный тип зависимостей $\chi - T$ связан с интенсификацией процессов дегидрохлорирования полимеров в условиях высокотемпературного диффузионного эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арцис М. И., Чалых А. Е., Халтуринский Н. А., Мусеев Ю. В., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 1. С. 63.
2. Чалых А. Е., Титкова Л. В., Малкин А. Я., Древаль В. Е., Пронин И. С. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 8. С. 1844.
3. Чалых А. Е., Михайлов Ю. М., Авдеев Н. Н., Лотменцев Ю. М. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. № 4. С. 890.
4. Друль Н. И., Крейтус А. Э., Чалых А. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 3. С. 225.
5. Чалых А. Е., Друль Н. И., Крейтус А. Э. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 10. С. 747.
6. Чалых А. Е., Васенин Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1966. Т. 8. № 11. С. 1908.
7. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1989. 312 с.
8. Полухина Л. М., Шарова З. А., Хасанова Т. А., Штейнберг Я. А., Курдубов Ю. Ф., Золина Л. И., Барамбайм Н. К. // Полимерные материалы и их применение в легкой промышленности. М., 1989. 150 с.
9. Чалых А. Е. Методы исследования диффузии в полимерах. М., 1975. С. 30.
10. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. 304 с.
11. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л., 1966. 233 с.
12. Маклаков А. И., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань, 1987. 224 с.
13. Чалых А. Е., Белокурова А. П., Комарова Т. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1071.

Ивановский научно-исследовательский
институт пленочных материалов
и искусственной кожи технического назначения

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
19.12.90

A. N. Utkin, Z. A. Sharova, R. M. Vasenin, L. M. Polukhina,
Ya. A. Shtenberg

DIFFUSIONAL PROCESSES IN THE MECHANICALLY ACTIVATED POLYVINYL CHLORIDE – DIOCTYL PHTHALATE SYSTEM

Summary

Temperature and concentration dependences of coefficients of mutual diffusion in the PVC – dioctyl phthalate system have been studied. Preliminary mechanical activation of the polymer powder is shown to result in increase of coefficients of diffusion of a plastifier. In the course of processing of a resin into a film the ordered structures arise preventing the plastifier permeation into a polymer. The fraction of structures not permeable for a diffusant is calculated in the framework of the free volume theory. Using the data on coefficients of selfdiffusion of a plastifier the temperature dependences of the interaction parameter are derived.