

ПЛАСТИФИКАЦИЯ

УДК 541.64:536.7:547.458.82

© 1992 г. А. И. Суворова, А. П. Сафонов, Е. Ю. Мухина,
А. Л. Пешехонова

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ СО СМЕСЯМИ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

Исследована трехкомпонентная система диацетат целлюлозы – смесь пластификаторов: триацетин и олигомерный полипропиленгликольадипинат. Полученные при пяти температурах в области 298–393 К изотермические сечения фазовой диаграммы свидетельствуют о том, что система характеризуется ВКТР. Термомеханическим методом определена зависимость температуры стеклования трехкомпонентной системы от состава, которая имеет вид, типичный для внутриструктурной молекулярной классификации. Калориметрически измерены энталпии смешения пластификаторов друг с другом и энталпии взаимодействия смесей триацетина и полипропиленгликольадипината с диацетатом целлюлозы. В системах с наиболее сильным взаимодействием пластификаторов между собой взаимодействие с полимером ослаблено, что ведет к закономерному ухудшению пластифицирующего действия. Проведены расчеты энталпии и энергии Гиббса смешения компонентов системы по теории Флори – Паттерсона. По мере увеличения содержания триацетина в смеси пластификаторов происходит закономерное увеличение отрицательных значений энталпии и энергии Гиббса смешения с диацетатом целлюлозы, что полностью коррелирует с усилением пластифицирующего действия.

Для растворения полимеров на практике часто применяют смеси растворителей разной или, наоборот, близкой химической природы. Теоретические основы этого процесса подробно рассмотрены в литературе на примере ряда систем [1, 2]. Смеси пластификаторов также широко используют [3], однако имеется лишь незначительное количество работ [4, 5], посвященных рассмотрению причин изменения эффективности действия таких смесей по сравнению с индивидуальными пластификаторами.

В этой связи в настоящей работе была поставлена задача выяснения взаимосвязи пластифицирующего действия смеси двух пластификаторов и термодинамики их взаимодействия с полимером. Для этого была исследована система диацетат целлюлозы (ДАЦ) – триацетин (ТА) – олигопропиленгликольадипинат (ППА), которую используют для производства пленок, применяемых в пищевой промышленности. В этой системе ярко выраженным пластифицирующим действием обладает ТА, а олигомерный пластификатор ППА используется для улучшения водостойкости пленок и уменьшения летучести пластификатора.

Объектами исследования служили ДАЦ с $M=4,5 \cdot 10^4$ и степенью замещения 2,4; ТА, очищенный перегонкой при остаточном давлении ~ 100 Па и ППА с $M \sim 800$. Из ТА и ППА готовили пластифицирующие смеси с объемным соотношением компонентов 4 : 1, 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3 соответственно. Смеси использовали для приготовления пластифицированных пленок ДАЦ, в которых содержание полимера варьировали от 95 до 70 мас.%. Пленки получали отливкой из 3%-ных ацетоновых растворов на зеркальную стеклянную поверхность с последующей сушкой при 298 К. Остатки ацетона удаляли при 313 К и остаточном давлении ~ 100 Па.

Фазовые диаграммы получали методом точек помутнения (методом Алексеева) и путем измерения максимальной степени набухания ДАЦ в смеси пластификаторов при заданной температуре. Температуру стеклования композиций определяли термомеханическим методом по растяжению пленок. Тепловые эффекты растворения индивидуальных компонентов и их смесей измеряли на калориметре типа Кальве с чувствительностью ячеек 0,032 В/Вт и объемом рабочих камер 10 см³. В качестве растворителя использовали метилэтилкетон МЭК. Погрешность измерений не превышала 2%.

На рис. 1 представлена фазовая диаграмма трехкомпонентной системы ДАЦ – ТА – ППА в виде изотермических сечений при пяти температурах. Диаграмма имеет вид, характерный для систем, состоящих из двух пар неограниченно (ДАЦ – ТА и ТА – ППА) и одной пары (ДАЦ – ППА) ограниченно смешивающихся жидкостей [6]. Видно, что при повышении температуры область гомогенности, лежащая слева от пограничных кривых, увеличивается, и при температурах > 393 К все компоненты смешиваются неограниченно, т. е. в системе наблюдается ВКТР.

Эффективность пластифицирующего действия смесей ТА+ППА отражена на рис. 2, где представлена зависимость температуры стеклования T_c композиций от состава пластифицирующей смеси для пленок с различным содержанием ДАЦ. Видно, что температура стеклования всех систем ниже T_c полимера, найденной экстраполяционным путем [7]. По мере увеличения содержания смешанного пластификатора в композиции T_c монотонно понижается, что характерно для молекулярной внутриструктурной пластификации. При постоянном содержании ДАЦ в композиции изменение состава пластифицирующей смеси, заключающееся в увеличении доли ППА, приводит к возрастанию T_c , т. е. добавление пластификатора ППА, плохо совместимого с ДАЦ, ухудшает эффективность пластифицирующего действия.

Для выяснения причин наблюдаемых закономерностей было проведено термодинамическое исследование системы ДАЦ – ТА – ППА. Были определены энталпии взаимодействия ДАЦ со смесями пластификаторов при общем содержании ДАЦ в системе 75 мас.%, что соответствует наиболее часто используемым на практике составам. Поскольку пластифицированные композиции обладают высокой вязкостью, непосредственное определение энталпий взаимодействия в этих системах невозможно. В связи с этим экспериментально были измерены величины энталпий растворения H_p ДАЦ, смесей ТА и ППА, а также пластифицированных пленок в общем растворителе МЭК при 298 К. На основании этих данных, пользуясь закон Гесса [8], по следующему уравнению рассчитывали энталпии смешения компонентов композиций друг с другом:

$$\Delta H^m = \Delta H_p(\text{композиция}) - \omega_1 \Delta H_p(\text{ДАЦ}) - (1-\omega_1) \times \\ \times H_p(\text{ТА+ППА}),$$

где ω_1 – массовая доля ДАЦ в пленке; $(1-\omega_1)$ – массовая доля пластифицирующей смеси ТА+ППА в пленке.

Значения энталпии смешения ДАЦ с пластифицирующей смесью в зависимости от ее состава представлены на рис. 3. Видно, что данная зависимость выражается кривой с максимумом, лежащей в области отрицательных значений энталпии. Это означает, что ДАЦ взаимодействует со смесью пластификаторов с выделением тепла, причем по мере увели-

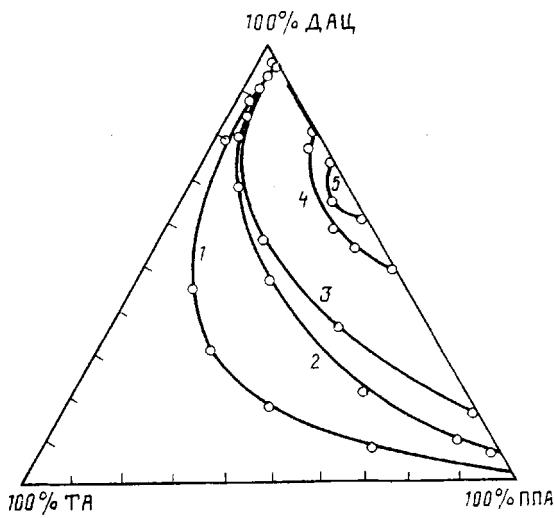


Рис. 1. Фазовая диаграмма трехкомпонентной системы ДАЦ - ТА - ППА при 298 (1), 313 (2), 333 (3), 383 (4) и 393 К (5)

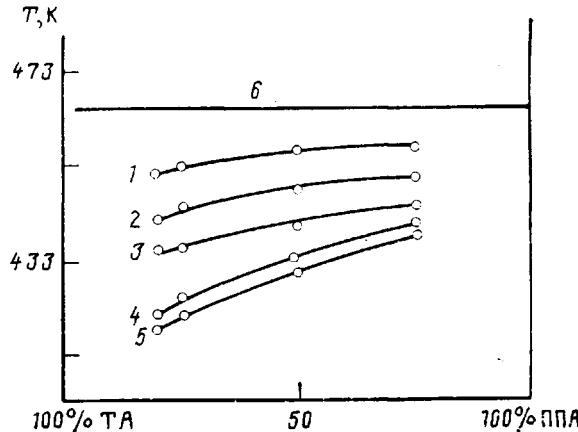


Рис. 2. Зависимость T_c систем ДАЦ - смесь пластификаторов от соотношения ТА и ППА при постоянном содержании ДАЦ в системе, равном 95 (1), 90 (2), 85 (3), 75 (4) и 70 мас.% (5). Кривая 6 - значение T_c непластифицированного ДАЦ, найденное экстраполяционным путем по методу [7]

чения содержания ППА в смеси взаимодействие в целом ухудшается. Из всех исследуемых систем наименьшее отрицательное значение ΔH^m наблюдается при соотношении ТА : ППА, равном 1 : 3. Как следует из рис. 4, где приведена концентрационная зависимость энталпии смешения ТА и ППА, именно при этом соотношении наблюдается наиболее сильное взаимодействие пластификаторов друг с другом, т. е. улучшение взаимодействия между пластификаторами в их смеси приводит к ухудшению их взаимодействия с ДАЦ.

Однако полученные экспериментальные данные относятся лишь к системе, содержащей 75% ДАЦ; кроме того, не ΔH^m , а энергия Гиббса ΔG^m является характеристикой термодинамического средства компонентов пластифицированной композиции [8]. Поэтому необходимо было оп-

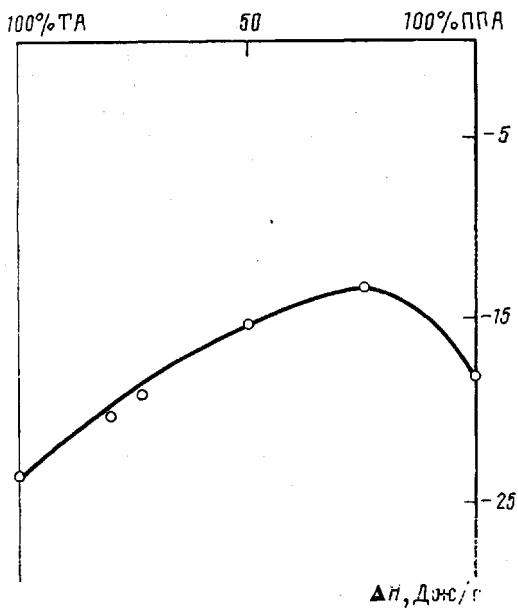


Рис. 3. Зависимость энталпии взаимодействия компонентов в системе ДАЦ – ТА – ППА от состава пластифицирующей смеси при 298 К и постоянном содержании ДАЦ, равном 75 мас.%

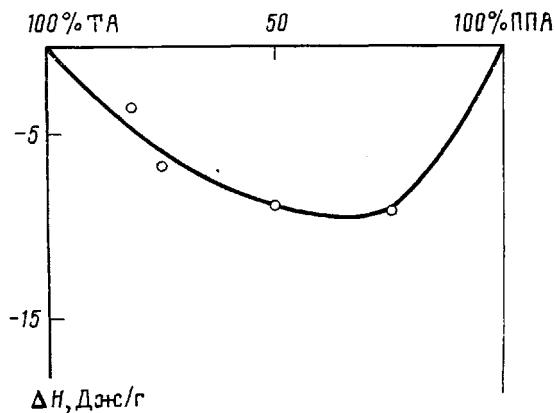


Рис. 4. Концентрационная зависимость энталпии смешения ТА и ППА при 298 К

ределить ΔH^m для систем с другим содержанием полимера, а также значения ΔG^m в указанных системах. Мы попытались рассчитать эти функции на основе существующих теорий растворов полимеров, используя уравнения теории соответственных состояний Пригожина – Флори, модифицированные Паттерсоном [9, 10]

$$\Delta H^m = (x_1 p_1 \cdot V_1 + x_2 p_2 \cdot V_2) \left[\psi_1 \theta_2 \frac{X_{12}}{p_1} \left(\frac{1}{V} + T C_p \right) + C_p (\psi_1 T_1 + \psi_2 T_2 - T) \right]$$

$$\Delta G^m = \Delta H^m - RT (x_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2) - (x_1 p_1 \cdot V_1 + x_2 p_2 \cdot V_2) \left[\psi_1 \theta_2 \frac{X_{12}}{p_1} T C_p + (3 \ln (V^{1/3} - 1) + C_p) (\psi_1 T_1 + \psi_2 T_2 - T) \right],$$

где X_{12} — параметр энергетического взаимодействия; \bar{T} , \bar{T}_1 , \bar{T}_2 — приведенные температуры раствора и компонентов; V_1^* , V_2^* — характеристические объемы компонентов; p_1^* , p_2^* — характеристические давления компонентов; C_p — приведенная теплоемкость раствора; x_i — мольная доля компонента; φ_i — объемная доля компонента; θ_i — поверхностная доля компонента [10]; ψ_i — доля энергетических контактов компонента [10].

Расчет проводили при 298 К. При 298 К ТА и ППА смешиваются неограниченно, поскольку фазовая диаграмма этой бинарной системы характеризуется ВКТР, равной 286 К. В расчетах смесь пластификаторов рассматривали как один компонент. Характеристические параметры V_i^* , p_i^* , T_i^* и приведенные величины \bar{V}_i , \bar{T}_i , \bar{C}_p рассчитывали по известным уравнениям теории Пригожина — Флори — Паттерсона [10]. Необходимые для расчета значения мольных объемов, коэффициентов объемного расширения и изотермической сжимаемости получали по аддитивной схеме, используя инкременты групп, входящих в состав ДАЦ, ТА, ППА, которые были взяты из литературы [11, 12]. Величину энергетического параметра X_{12} рассчитывали на основании экспериментальных данных по энталпии растворения ДАЦ в пластифицирующих смесях, используя уравнение, предложенное Паттерсоном [10]

$$X_{12} = \bar{V}_1 \left(\Delta H_p - p_2 \cdot V_2 \cdot \left(\frac{1}{\bar{V}_2} - \frac{1}{\bar{V}_1} - \alpha_i T \frac{(\bar{T}_1 - \bar{T}_2)}{\bar{V}_1 \bar{T}_1} \right) \right) \frac{1}{V_2 \cdot \frac{s_2}{s_1} (1 + \alpha_i T)}$$

где s_2/s_1 — отношение ван-дер-ваальсовых поверхностей молекул компонентов, рассчитанное по таблицам Бонди [11]; α_i — коэффициент объемного расширения компонента.

Использованные для расчетов значения характеристических параметров и параметра X_{12} приведены в таблице. По порядку величины значения характеристических параметров близки к имеющимся в литературе данным аналогичных систем [12, 13].

Рассчитанные концентрационные зависимости ΔH^m и ΔG^m взаимодействия ДАЦ со смесями пластификаторов имели вид, характерный для систем полимер — растворитель, в которых наблюдается экзотермическое самопроизвольное смешение компонентов: все кривые $\Delta H^m = f(\varphi)$ и $\Delta G^m = f(\varphi)$ лежали в области отрицательных значений термодинамических величин.

На рис. 5 представлены значения ΔH^m и ΔG^m в зависимости от состава пластифицирующей смеси для тех же композиций, для которых были получены данные по температуре стеклования, приведенные на рис. 2. Видно, что для пластифицированных систем при любом содержании полимера наблюдается закономерное уменьшение отрицательных значений ΔH^m и ΔG^m по мере увеличения доли ППА в составе пластифицирующей

Значения параметров приведения для компонентов системы ДАЦ — смеси пластификаторов

Компонент	V_i^0 , см ³ /моль	V_i^* , см ³ /моль	p^* , МПа	X_{12} , Дж/см ³
ДАЦ	188	137	1046	—
ТА	188	151	488	-70,3
ППА	172	131	772	-39,2
ТА+ППА = 1 : 3	177	136	682	-28,8
1 : 1	181	141	607	-38,4
3 : 1	185	146	532	-52,4
4 : 1	186	147	532	-64,0

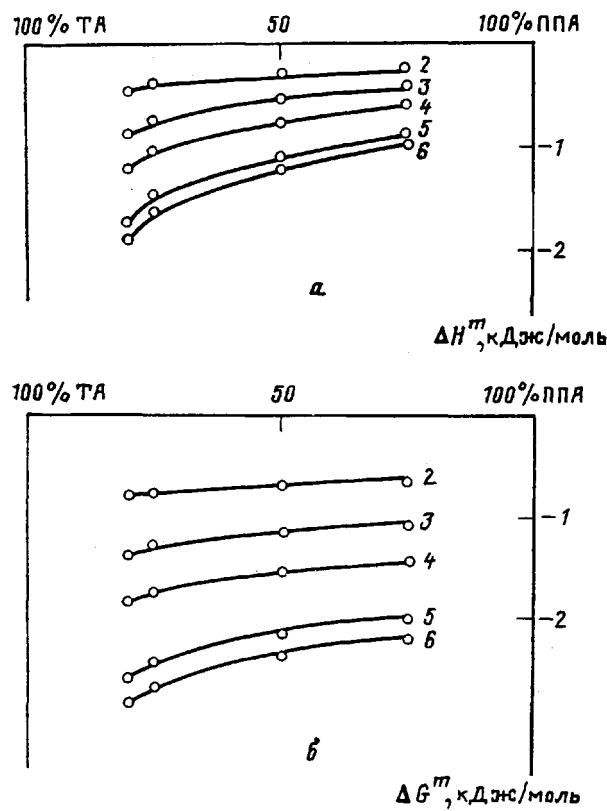


Рис. 5. Зависимость энталпии (а) и энергии Гиббса (б) смешения для системы ДАц – ТА – ППА от соотношения ТА и ППА в пластифицирующей смеси при 298 К и постоянном содержании ДАц в системе, равном 95 (2), 90 (3), 85 (4), 75 (5) и 70 мас.% (6)

смеси. Это полностью коррелирует с данными по изменению пластифицирующего действия смеси пластификаторов ТА+ППА по отношению к ДАц: чем выше содержание плохо совместимого с полимером ППА в системе, тем меньше понижается T_c ДАц, тем менее отрицательны значения ΔH^m и ΔG^m соответствующих систем.

Таким образом, полученные количественные экспериментальные и расчетные результаты показывают, что эффективность пластифицирующего действия смеси пластификаторов при молекулярной внутриструктурной пластификации прямо зависит от сродства пластификаторов к полимеру. Теоретический расчет величин ΔH^m и ΔG^m в таких системах может быть использован для оценки областей составов пластифицированных систем, пригодных для практического применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cowie J. M. G., McEwen I. J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1984. V. 80. № 5. Р. 905.
2. Cowie J. M. G., McEwen I. J. // Polymer. 1983. V. 24. № 8. Р. 1445.
3. Тиниус К. Пластификаторы. М., 1964. 915 с.
4. Овчинников Е. Ю., Рабинович И. Б., Мусеева Е. М. и др. // Термодинамика органических соединений. Горький, 1983. С. 67.

5. Барашков О. К., Барштейн Р. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2538.
6. Древинг В. П., Калашников Я. А. Правило фаз. М., 1964. 258 с.
7. Коэлов П. В., Тимофеева В. Г., Каргин В. А. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 148. № 4. С. 886.
8. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. 543 с.
9. Flory P. J., Hocker H. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. № 8. P. 2258.
10. Shahal R. S., Kao W. P., Patterson D. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1973. V. 69. № 10. P. 1834.
11. Аскадский А. А. // Успехи химии. 1977. Т. 26. № 6. С. 1123.
12. Manzini G., Crescenzi V. // Gazz. Chim. Ital. 1974. V. 104. № 1. P. 57.
13. Walsh D. J., Dee G. T. // Polymer. 1988. V. 29. № 4. P. 656.

Уральский государственный
университет

Поступила в редакцию
10.04.91

A. I. Suvorova, A. P. Safronov, Ye. Yu. Mukhina,
A. L. Peshekhonova

THERMODYNAMICS OF INTERACTION OF CELLULOSE DIACETATE WITH PLASTICIZERS MIXTURES

S u m m a r y

Tricomponent system containing cellulose diacetate and the plasticizers mixture (triacetin and oligomer polypropylene glycol adipate) has been studied. Isothermal cross-sections of the phase diagram obtained for five temperature in the 298-393 K range point out the existence of the upper consolute temperature. The dependence of T_g of the system on the composition has been determined by the thermomechanical method and has the shape typical for the intrastructural molecular plasticization. The enthalpy of mixing of plasticizers and enthalpies of the interaction of their mixtures with cellulose diacetate have been measured by the calorimetry method. In systems with strong interaction of plasticizers the interaction with the polymer is weaker resulting in worsening of the plasticizing action. Enthalpies and Gibbs energies of mixing of the system components are calculated following the Flory-Patterson theory. An increase of the triacetin content in the mixture is accompanied by increase of the negative values of enthalpy and Gibbs energy of mixing with cellulose diacetate correlated with increase of the plasticizing action.