

УДК 541.64:539.2:532.73

## ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

© 1994 г. С. М. Юшкова\*, А. П. Сафонов\*, Е. А. Березюк\*,  
Т. Г. Монахова\*\*, В. Б. Можжухин\*\*, В. В. Гузеев\*\*

\*Уральский государственный университет им. А.М. Горького  
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

\*\*Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им. В.А. Каргина  
606006 г. Дзержинск Нижегородской области

Поступила в редакцию 27.04.93 г.

Установлены закономерности изменения теплоты взаимодействия компонентов в модельной системе низкомолекулярная жидкость-ПВХ в зависимости от условий синтеза и переработки полимера. Последние определяют особенности исходной структуры ПВХ и степень ее изменения при вальцевании. Для расчета энергии Гиббса и энтропии смешения образцов ПВХ с ТГФ использован теоретический подход, основанный на модели раствора UNIQUAK. Сделан вывод о разупорядочении структуры и уменьшении плотности упаковки макромолекул в ПВХ при вальцевании. Определяющую роль в изменении значений термодинамических параметров взаимодействия с растворителем играет структура ПВХ.

Свойства композиционных полимерных материалов во многом определяются взаимодействием их компонентов на границах раздела фаз. Однако количественная оценка взаимодействия двух твердых тел, одно из которых диспергировано в матрице другого, весьма сложна. Возможность такой оценки термодинамическим путем рассматривалась в работах [1, 2] на примере наполненных полимерных материалов на основе ПВХ, где отмечалась сложность протекающих в системе процессов структурообразования в зависимости от состава образца и условий его получения. При этом для исследования был взят ПВХ одной марки с определенной исходной структурой.

Известно, что структура зерен ПВХ, формирующаяся на стадии синтеза, отличается сложной надмолекулярной организацией. В зависимости от рецептурных и технологических факторов, а также величины конверсии, при которой завершают полимеризацию, можно получать образцы ПВХ с широким набором различных структурных элементов [3 - 5]. Степень их сохранения после переработки через расплав определяет уровень неоднородности полимерной матрицы, что играет решающую роль в обеспечении эксплуатационных свойств получаемых материалов. В работах [5 - 7] исследована взаимосвязь между механическими свойствами композиций на основе ПВХ и исходной морфологией полимера, характеризуемой размерами глобулярных образований в его структуре. Исходная структура ПВХ должна оказывать влияние и на термодинамику его взаимодействия с компонентами композиций. Однако такие данные отсутствуют не

только для сложных многокомпонентных полимерных материалов, но и для относительно более простых бинарных систем.

Задача настоящей работы состояла в определении термодинамических параметров взаимодействия ПВХ различной исходной структуры с низкомолекулярной жидкостью, в качестве которой был взят ТГФ, являющийся хорошим растворителем ПВХ [8].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования (табл. 1) использовали образцы серийного суспензионного и специально синтезированного ПВХ, отличающиеся своими физико-химическими характеристиками. Морфологическая структура образцов ПВХ была изучена ранее методом электронной микроскопии [3 - 5]. Для ПВХ-I она представляла собой рыхло-упакованные агрегаты размером 10 мкм, состоящие из глобул размером 1 мкм. Для других образцов специальными приемами синтеза и сушки [3 - 5] глобулы были частично (ПВХ-II) и полностью (ПВХ-III) разрушены.

Из порошков ПВХ методом вальцевания при 433 - 448 К в присутствии стабилизирующих добавок (в мас. ч. на 100 мас. ч. ПВХ): 1.5 – двухосновного сульфата свинца; 3.0 – трехосновного сульфата свинца; 0.2 – стеариновой кислоты, готовили пластины толщиной  $1 \times 10^{-3}$  м.

Термохимические измерения проводили на калориметре типа Кальве с чувствительностью калориметрических ячеек 0.12 ВВт при 298 К. Среднюю энталпию смешения ПВХ с ТГФ опре-

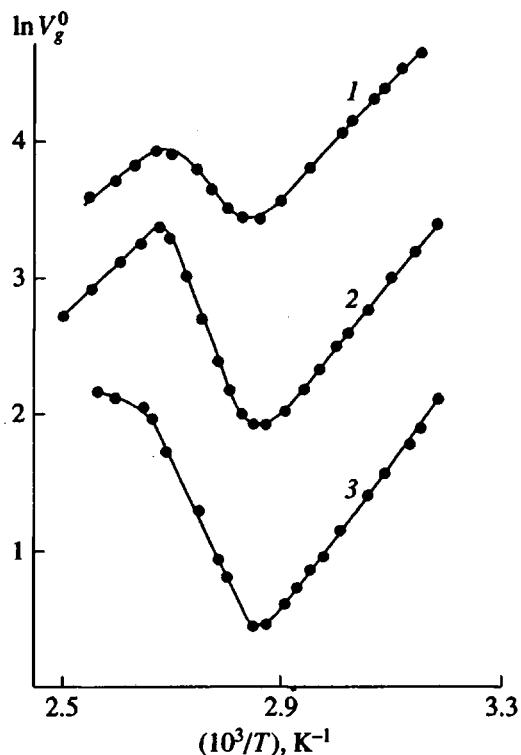


Рис. 1. Диаграммы удерживания растворителя образцами ПВХ-І (1), ПВХ-ІІ (2) и ПВХ-ІІІ (3).

деляли с помощью термохимического цикла, описанного в работе [9]. Хроматографические измерения проводили на хроматографе "Хром-42" с детектором теплопроводности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены энталпии растворения порошков ПВХ, которые отрицательны и возрастают по абсолютной величине в ряду ПВХ-ІІІ > ПВХ-ІІ > ПВХ-І. Поскольку во всех трех случаях химическая природа полимера и растворителя одна и та же, разница величин  $\Delta H_{\text{раст}}$  может быть обуздана только особенностям структуры изученных образцов ПВХ. Известно, что уменьшение плотности упаковки стеклообразных полимерных материалов сопровождается возрастанием значений экзотермических теплот растворения вследствие снижения энергетических затрат на разрушение структуры поли-

мера [9]. Анализируя параметры, характеризующие пористую структуру ПВХ (табл. 1), можно было бы ожидать рост отрицательных значений  $\Delta H_{\text{раст}}$  в ряду ПВХ-І-ПВХ-ІІ-ПВХ-ІІІ, что, однако, экспериментально не наблюдалось.

На рис. 1 представлены диаграммы удерживания паров плохого растворителя (декана) образцами порошкообразного ПВХ. Видно, что они имеют Z-образный вид, характерный для стеклообразных полимеров [10]. Температура стеклования  $T_c$  для всех изученных образцов оказалась практически одной и той же – 346 К. Однако значения удерживаемых объемов декана  $V_g^0$  существенно различаются: они наибольшие по абсолютной величине для ПВХ-І и наименьшие для ПВХ-ІІІ. Таким образом, по мере возрастания пористости и  $S_{\text{уд}}$  в ряду ПВХ-ІІІ-ПВХ-ІІ-ПВХ-І (табл. 1), значения  $V_g^0$  увеличиваются. Таким образом, пористая структура ПВХ по-разному влияет на энталпии растворения ПВХ в хорошем растворителе (ТГФ) и удельные удерживаемые объемы плохого растворителя.

Можно предположить, что на первой стадии проникновение молекул растворителя в ПВХ-І действительно протекает легче, чем в ПВХ-ІІ и ПВХ-ІІІ. В случае инертного растворителя (декана) процесс взаимодействия этой стадией и ограничивается. Однако хороший растворитель (ТГФ) в дальнейшем проникает внутрь глобул, приводя к их разрушению. В результате образец ПВХ набухает и затем растворяется с образованием гомогенного раствора. На это затрачивается энергия, а поскольку в ряду ПВХ-І-ПВХ-ІІ-ПВХ-ІІІ степень разрушения исходной глобулярной структуры увеличивается, то экзотермический эффект в этом ряду возрастает.

Обнаруженная закономерность изменений значений  $\Delta H_{\text{раст}}$  сохраняется и для вальцеванного ПВХ, при этом условия вальцевания играют существенную роль (рис. 2). По мере увеличения продолжительности вальцевания для ПВХ-І наблюдается тенденция к росту отрицательных значений  $\Delta H_{\text{раст}}$ , для ПВХ-ІІ – к их уменьшению, а для ПВХ-ІІІ они практически не меняются. Это позволяет предположить, что увеличение значений  $\Delta H_{\text{раст}}$  для ПВХ-І по мере вальцевания обязано, по-видимому, дополнительному разрушению исходной глобулярной структуры в процессе переработки. В образцах ПВХ-ІІІ, с разрушенной исходной глобулярной структурой в процессе вальцевания скорее всего происходят процессы упорядочения макромолекулярных цепей относительно друг друга, что сопровождается возрастанием плотности образцов и, как следствие, уменьшением теплот растворения. Для образца ПВХ-ІІ возможно протекание обоих этих процессов, что обуславливает отсутствие зависимости  $\Delta H_{\text{раст}}$  от времени вальцевания.

Таблица 1. Характеристика образцов ПВХ

Образец	Пористость, %	Удельная поверхность, $m^2/g$	Плотность, $g/cm^3$	Теплота смешения с ТГФ, Дж/г
ПВХ-І	32.5	4.5	1.36	-30.6
ПВХ-ІІ	31.3	1.7	1.37	-34.7
ПВХ-ІІІ	10.2	0.02	1.39	-36.3

Повышение температуры вальцевания до 448 К не изменяет вид зависимости  $\Delta H_{\text{раст}}^{\circ}$  от времени вальцевания. При этом уменьшается разница в значениях теплоты растворения образцов различной исходной структуры. Это свидетельствует о том, что повышение температуры оказывает влияние на  $\Delta H_{\text{раст}}^{\circ}$ , аналогичное увеличению времени вальцевания, и усиливает процессы разрушения исходной структуры ПВХ.

Энталпия растворения является интегральной величиной, зависящей как от структуры полимера, так и от особенностей межмолекулярного взаимодействия с растворителем. Чтобы оценить вклад только структурных особенностей ПВХ в его термодинамические функции смешения с ТГФ, был использован подход, основанный на полуэмпирической модели раствора UNIQUAC, применяемой для описания термодинамики взаимодействия полимера с растворителем [11 - 14].

Непосредственное применение метода UNIQUAC к растворам полимеров наталкивается на определенные трудности, связанные с полимерной природой одного из компонентов. Поэтому был использован вариант этого метода, предложенный ранее [14] для описания растворов стеклообразных полимеров и учитывающий особенности их рыхлой структуры с большим свободным объемом. Согласно этому подходу, не плотности в структуре стеклообразного полимера могут быть представлены в виде вакансий, доступных молекулам растворителя. С учетом этого зависимость энталпии смешения от состава раствора описывается формулой

$$\Delta h^m = q_1 x_1 \frac{\theta_2 \tau_{21} C_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} + \\ + q_2 x_2 \frac{\theta_1 \tau_{12} C_{12}}{\theta_2 + \theta_v + \theta_1 \tau_{12}} + q_2 x_2 \epsilon_{22} (\theta_v^0 + \theta_v), \quad (1)$$

где  $x_i$  – молярная доля  $i$ -го компонента в растворе;  $\theta_i$  – доля мест  $i$ -го компонента в растворе;  $q_i$  – ван-дер-ваальсова “поверхность” молекулы, рассчитываемая по таблицам Бонди [11];  $\theta_v^0$  – доля мест вакансий в исходной рыхло-упакованной структуре стеклообразного полимера, доступная для молекул растворителя;  $\theta_v$  – доля мест вакансий, сохраняющихся в растворе;  $\epsilon_{ij}$  – энергия взаимодействия молекул  $i$ - и  $j$ -го сорта;  $\tau_{ij}$ ,  $C_{ij}$  – энергетические параметры, связанные соотношениями

$$C_{ij} = \epsilon_{ij} - \epsilon_{ii}, \\ \tau_{ij} = \exp(-C_{ij}/RT).$$

Доля мест и молярная доля связаны следующим образом:

$$\theta_i = x_i q_i / \sum_i x_i q_i.$$

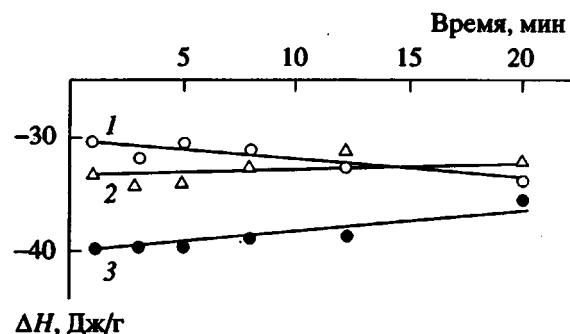


Рис. 2. Зависимость теплоты смешения с ТГФ образцов ПВХ-I (1), ПВХ-II (2) и ПВХ-III (3) от продолжительности вальцевания при 433 К.

Концентрация вакансий в растворе связана с концентрацией вакансий в исходной структуре соотношением

$$\theta_v = \theta_v^0 (1 - \theta_1)^z,$$

где  $z$  – координационное число, в методе UNIQUAC принимаемое равным 10 [11].

Первые два слагаемых в выражении (1) описывают взаимодействие компонентов в растворе, третье слагаемое отражает тепловой эффект, обусловленный рыхлой упаковкой стеклообразного полимера. Таким образом,  $\Delta h^m$  можно представить в виде суммы двух вкладов – вклада взаимодействия компонентов и “структурного” вклада. Используемая модель раствора [10] позволяет получить выражения и для других термодинамических функций смешения. Так,

$$\Delta g^m = RT (x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2) - RT [q_1 x_1 \times \\ \times \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + q_2 x_2 \ln(\theta_2 + \theta_v + \theta_1 \tau_{12})] + \\ + q_2 x_2 \epsilon_{22} (\theta_v^0 - \theta_v), \quad (2)$$

где  $\phi_i$  – объемная доля  $i$ -го компонента в растворе, рассчитываемая по формуле  $\phi_i = x_i r_i / \sum_i x_i r_i$  ( $r_i$  – ван-дер-ваальсов объем молекулы, определяемый по таблицам Бонди [11]).

Таблица 2. Параметры уравнений UNIQUAC для системы ПВХ-ТГФ при 298 К

Марка ПВХ	Время вальцевания, мин	$C_{21}$	$C_{12}$	$\epsilon_{22}$ , Дж/моль	$\theta_v^0$
		Дж/моль	Дж/моль		
С-70	1	168	-781	-6196	0.193
	12	-321	-764	-6049	0.124
МС	1	2	-1427	-5968	0.059
	12	-376	-1525	-5938	0.007

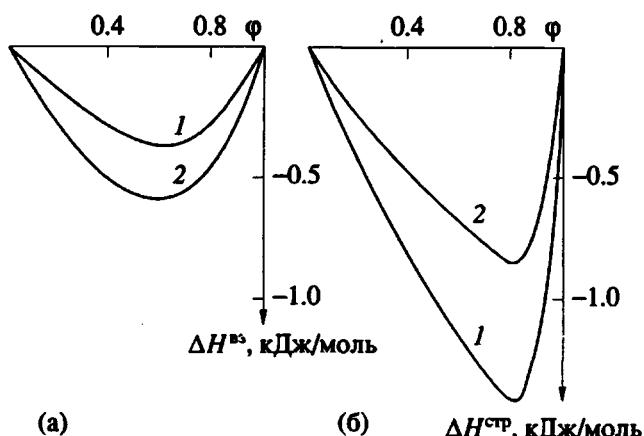


Рис. 3. Вклад взаимодействия компонентов (а) и структурный вклад (б) в энталпию смешения ПВХ-II с ТГФ при 298 К при продолжительности вальцевания 1 (1) и 12 мин (2).

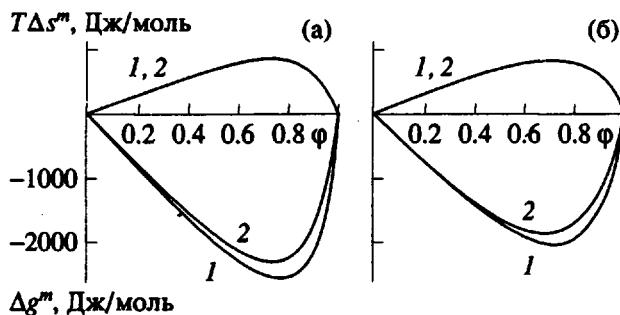


Рис. 4. Рассчитанные значения энтропии и энергии Гиббса смешения с ТГФ образцов ПВХ-II (а) и ПВХ-I (б) при продолжительности вальцевания 1 (1) и 12 мин (2).

Комбинирование выражений (1) и (2) позволяет рассчитать энтропию смешения

$$T\Delta s^m = \Delta g^m - \Delta h^m. \quad (3)$$

Для практических расчетов по формулам (1) – (3) необходимо задать определенные значения параметров  $C_{12}$ ,  $C_{21}$ ,  $\theta_v^0$  и  $\epsilon_{22}$ . Для исследованной системы они были рассчитаны из экспериментально определенной концентрационной зависимости энталпии смешения для растворов ПВХ в ТГФ при 298 К.

Полученные на основании этих данных значения параметров  $C_{12}$ ,  $C_{21}$ ,  $\theta_v^0$  и  $\epsilon_{22}$  приведены в табл. 2. Видно, что они зависят от исходной структуры ПВХ и степени ее разрушения при переработке.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости отдельных вкладов в энталпию смешения ПВХ с ТГФ, рассчитанные на основании

формулы (1) для образца ПВХ-II, вальцованныго в течение разного времени. Видно, что предварительное вальцевание уменьшает по абсолютному значению "структурный" вклад в  $\Delta h^m$  и увеличивает вклад взаимодействий. Аналогичная закономерность наблюдается для образца ПВХ-I.

Значения параметров  $C_{12}$ ,  $C_{21}$ ,  $\theta_v^0$  и  $\epsilon_{22}$ , приведенные в табл. 2, были использованы для расчета по формулам (2) и (3) концентрационных зависимостей энергии Гиббса и энтропии смешения с ТГФ при 298 К образцов ПВХ-I и ПВХ-II, вальцованных в течение разного времени. Они представлены на рис. 4. Видно, что зависимости  $\Delta g^m$  и  $T\Delta s^m$  от состава выражаются плавными кривыми, лежащими соответственно в отрицательной ( $\Delta g^m$ ) и положительной ( $T\Delta s^m$ ) области. Обращает на себя внимание, что вальцевание приводит к некоторому уменьшению отрицательных значений  $\Delta g^m$ , т.е. к ухудшению средства ПВХ к ТГФ.

Данные рис. 4 свидетельствуют о том, что вальцевание ПВХ незначительно сказывается на его энтропии смешения с ТГФ. Изменения лежат в пределах 10 Дж/моль, однако они вполне закономерны, что позволяет оценить изменение энтропии ПВХ в результате вальцевания. Для этого был использован следующий термодинамический цикл:



Цикл позволяет рассчитать величину изменения энтропии при вальцевании по формуле

$$T\Delta S = [T\Delta s^m(x_2)]_1 - [T\Delta s^m(x_2)]_{12},$$

где индексы 1 и 12 означают продолжительность вальцевания.

Для обеспечения независимости величин  $T\Delta S$  от концентрации раствора, входящего в термодинамический цикл, они были графически экстраполированы на бесконечное разбавление. Рассчитанные таким образом значения  $T\Delta S$  составили для ПВХ-I 50 Дж/моль, а для ПВХ-II 25 Дж/моль. Видно, что вальцевание в течение 11 мин приводит к разупорядочению ПВХ и увеличению его энтропии, причем для ПВХ-I это выражено в большей степени.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что условия синтеза и переработки ПВХ определяют формируемую при этом структуру полимера. Это проявляется в изменении термодинамических параметров его взаимодействия с растворителем.

Авторы благодарят сотрудников Уральского государственного университета И.С. Тюкову и Э.В. Морозова, выполнивших хроматографические измерения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А., Юшкова С.М., Бессонов Ю.С., Гузеев В.В., Рафиков М.П., Ежов В.С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1051.
2. Ежов В.С., Юшкова С.М., Гузеев В.В., Можжухин В.Б., Малышева Т.П., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 5. С. 385.
3. Fleischer D., Kloos F., Brandrup J. // Angew Makromol. Chem. 1977. В. 62. № 889. S. 69.
4. Гузеев В.В., Борт Д.Н., Передереева С.И. // Коллод. журн. 1971. Т. 33. № 3. С. 349.
5. Монахова Т.Г., Борт Д.Н., Батуева Л.И., Маринин В.Г., Заварова Т.Г., Савельев А.П., Гузеев В.В., Малинский Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2441.
6. Монахова Т.Г., Батуева Л.И., Заварова Т.Г., Савельев А.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1634.
7. Монахова Т.Г., Гуткович А.Д., Батуева Л.И., Заварова Т.Б., Киселева Н.В., Маринин В.Г., Савельев А.П., Гузеев В.В., Малинский Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 652.
8. Штаркман Б.П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975.
9. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
10. Нестеров А.Е. Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев: Наукова думка, 1988.
11. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989.
12. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987.
13. Price G.J., Dent M.R. // Polymer. 1990. Т. 30. № 9. Р. 1745.
14. Сафронов А.П., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2198.

## Thermodynamics of Polyvinyl Chloride Interaction with Low-Molecular Liquids

S. M. Yushkova\*, A. P. Safronov\*, E. A. Berezyuk\*,  
T. G. Monakhova\*\*, V. B. Mozhukhin\*\*, and V. V. Guzeev\*\*

\*Ural State University, pr. Lenina 51, Ekaterinburg, 620083 Russia

\*\*Kargin Research Institute of Polymer Chemistry and Technology,  
Dzerzhinsk, Nizhegorodskaya oblast', 606006 Russia

**Abstract** – The changes in heats of components interaction for the model system of low-molecular liquid–PVC were studied as functions of conditions of synthesis and processing of the polymer. These conditions determine the peculiarities of the initial PVC structure and the degree of its modification after rolling. To calculate Gibbs free energy and mixing entropy for PVC samples with THF we used a theoretical approach based on UNIQUAK model of solution. A conclusion is made that disordering of the structure and decrease in packing density of PVC macromolecules occur after passing through rolls. PVC structure plays a main role in change of thermodynamic parameters of interaction with the solvent.