

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С ФТАЛАТНЫМИ ПЛАСТИФИКАТОРАМИ¹

© 2002 г. А. П. Сафонов, Т. В. Сомова

Уральский государственный университет
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 27.11.2001 г.
Принята в печать 07.03.2002 г.

Экспериментально изучено фазовое поведение и термодинамика взаимодействия в смесях поливинилхлорида с диметил-, диэтил-, дибутил-, ди(2-этил)гексил-, ди(2,5,5-метил)гексил-, дидодецил-, дитридецил-*o*-фталатами. Показано, что все эти системы являются гомогенными во всей области составов в диапазоне температур от температуры плавления пластификатора до 420 К, за исключением смеси с диметил-*o*-фталатом, для которой наблюдается ВКТР при 355 К. Измерены энталпии растворения смесей полимера с пластификаторами, а также индивидуальных компонентов в циклогексаноне при 298 К. Растворение сопровождается экзотермическим эффектом в области высоких концентраций полимера и эндотермическим эффектом для разбавленных растворов. Аппроксимацией величин энталпии растворения смесей с использованием полуэмпирической модели раствора UNIQUAC проведено разделение вкладов в энталпию смешения, обусловленных взаимодействием компонентов смеси и стеклообразной структурой полимера. Энталпия взаимодействия положительна для растворов ПВХ в диметилфталате, близка к нулю для растворов в диэтилфталате, а для других диалкилфталатов становится все более отрицательной по мере увеличения длины алкильного радикала, что коррелирует с усилением пластифицирующего действия в ряду фталатов.

ВВЕДЕНИЕ

ПВХ занимает одно из ведущих мест среди полимеров, выпускаемых мировой промышленностью. Сочетание в этом полимере полярности, высокой степени упорядоченности и небольшой степени кристалличности обеспечивает возможность получения на его основе материалов с широким диапазоном эксплуатационных свойств. В литературе имеется большое число работ, посвященных синтезу, изучению надмолекулярных структур [1], деструкции и стабилизации [2]. Особое внимание уделяется вопросам пластификации, так как этот прием является одним из наиболее важных при переработке ПВХ. Описано применение в качестве пластифи-

каторов самых разных классов соединений [3], сделаны попытки объяснения механизма их действия [4, 5]. Один из наиболее широко применяемых классов соединений при пластификации ПВХ – сложные эфиры *o*-фталевой кислоты.

В литературе имеются данные о фазовом состоянии смесей некоторых фталатных пластификаторов с ПВХ; так, в работах [6, 7] получены фазовые диаграммы для систем ПВХ–дибутилфталат и ПВХ–диоктилфталат. Температуры фазового разделения растворов ПВХ в пластификаторе определяли двумя методами: по температурам плавления студней, образованных при охлаждении разбавленных растворов, и по равновесной степени набухания пленок ПВХ. Было обнаружено существование ВКТР, равной 403 К для системы ПВХ – диоктилфталат и 353 К для системы ПВХ–дибутилфталат. В соответствии с приведенной фазовой диаграммой при 298 К растворы ПВХ–диоктилфталат должны расслаиваться практически

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фонда CRDF (США) (грант REC. 005. 2000), корпорации Crompton (США), а также Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-96454).

E-mail: Alexander.Safronov@usu.ru (Сафонов Александр Петрович).

во всей области составов. Но, как отмечают авторы, визуального разделения на две фазы не наблюдалось, что было объяснено большой вязкостью системы.

Энталпии смешения ПВХ с пластификаторами дигидриодибутил-*o*-фталатом (ДБФ), ди(2-этил)гексил-*o*-фталатом (ДОФ), дидодецил-*o*-фталатом (ДДДФ) при 298 К измеряли в работе [8]. Было показано, что в этом ряду пластификаторов энталпия смешения отрицательна и ее абсолютное значение уменьшается, что было объяснено ухудшением взаимодействия в смесях. В работе [9] измерены энталпии смешения ПВХ с диметил-*o*-фталатом (ДМФ), ДБФ и ДОФ при 300 К. Полученные значения энталпии смешения отрицательны, однако их зависимость от длины алкильного радикала была противоположна обнаруженной в работе [8]. Для системы ПВХ–ДОФ по закону Кирхгофа с использованием экспериментальных данных по теплоемкости бинарных смесей рассчитаны энталпии смешения в широком диапазоне температур: от 100 до 360 К. Обнаружено, что при нагревании отрицательные значения энталпии смешения сначала увеличиваются по абсолютной величине, а затем уменьшаются. Рассчитана также энталпия взаимодействия компонентов в этой системе путем введения эмпирической поправки на энталпию расстекловывания ПВХ и показано, что при повышении температуры происходит усиление взаимодействия ПВХ с ди(2-этил)гексил-*o*-фталатом.

В работах [10, 11] изучена температурная зависимость теплоемкости смесей ПВХ с пластификаторами фталатного ряда в области 80–360 К. Фазовое состояние систем при низких температурах зависит от химической природы пластификатора. В то время как композиции ПВХ с ДБФ и ДОФ имеют только одну температуру стеклования, композиции ПВХ с высоким содержанием ДМФ и диэтил-*o*-фталата (ДЭФ) при низких температурах микрогетерогенны, и для них наряду с расстекловыванием обнаружено плавление кристаллов пластификатора.

В работе [12] приведены значения параметра взаимодействия χ для растворов ПВХ в ДМФ, ДЭФ, ДБФ, ДОФ, ДДДФ, полученные на основании измерения температуры, при которой отдельное зерно ПВХ претерпевает переход гель–золь. Согласно этим данным, у всех представленных пластификаторов, за исключением диме-

тилфталата, $\chi < 0.5$. Таким образом, все пластификаторы, кроме диметилфталата, должны быть хорошо совместимы с ПВХ во всей области составов, что противоречит данным работ [6, 7].

В литературе также имеются попытки теоретической оценки совместимости ПВХ с ДОФ. В работе [13], используя статистический метод UNIFAC, рассчитывали количество пластификатора ДОФ, совмещающегося с ПВХ, и эта величина составила 2,5 % при 298 К.

Таким образом, несмотря на то, что системы ПВХ–фталатный пластификатор изучали продолжительное время, имеющиеся в литературе данные находятся в противоречии друг с другом. Неясен вопрос о фазовом поведении систем, содержащих фталатные пластификаторы, а также о термодинамике взаимодействия компонентов. Учитывая большую практическую значимость данных о совместимости ПВХ с фталатными пластификаторами, все это обуславливает необходимость дополнительных исследований термодинамики взаимодействия ПВХ с фталатами.

В настоящей работе изучено фазовое состояние семи систем ПВХ–диалкилфталат (начиная от диметил-*o*-фталата и заканчивая дитридесил-*o*-фталатом) и определены энталпии взаимодействия ПВХ с изучаемыми пластификаторами во всем диапазоне концентраций при 298 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили супензионный ПВХ марки С-70 с $M = 8.5 \times 10^4$, определенной вискозиметрическим методом [1], и следующие пластификаторы: ДМФ, ДЭФ, ДБФ, ДОФ, ди(2,5,5-метил)гексил-*o*-фталат (ДНФ), ДДДФ, дитридесил-*o*-фталат (ДТДФ). Структурные формулы и физико-химические константы пластификаторов приведены в табл. 1 (r – относительный ван-дер-ваальсов объем молекулы, определяемый по таблицам Бонди [14]).

Пластификаторы представляли собой промышленные продукты, которые подвергали очистке от спирта промыванием водой, а очистке от кислот и монофталатов – обработкой разбавленным раствором соды с последующей перегонкой при пониженном давлении. ИК-спектры всех пластификаторов соответствовали литературным [15]. Использованный в термохимическом цикле растворитель

Таблица 1. Характеристики пластификаторов

Пластификатор	Химическая формула	ρ , г/см ³	M	r
ДМФ		1.19	194.1	6.6
ДЭФ		1.12	222.2	8.0
ДБФ		1.05	278.3	10.7
ДОФ		0.98	390.5	16.1
ДНФ		0.98	418.6	17.4
ДДДФ		0.95	502.7	21.5
ДТДФ		0.94	530.8	22.8

циклогексанон в течение 1 суток сушили над безводным сульфатом натрия от примесей циклогексанола, затем дважды перегоняли.

Температуру фазового разделения растворов ПВХ определяли методом точек помутнения

Алексеева. Разбавленные растворы ПВХ в пластификаторах готовили в ампулах, которые после удаления из них воздуха запаивали. Раствор в ампуле гомогенизировали при 373 К в течение 2–3 суток, а затем при комнатной температуре в течение

2–3 недель. Нагревание и охлаждение раствора проводили со скоростью 5 град/ч, следя за появлением и исчезновением помутнения.

Образцы полимера и пластифицированных смесей для термохимических измерений готовили в виде пленок методом полива на стеклянную поверхность совместного 5%-ного раствора ПВХ и пластификатора в ТГФ с последующим испарением растворителя при 298 К. Полученные пленки сушили в течение 10 ч при 363 К до полного удаления растворителя, что контролировали спектроскопически. Термохимические измерения проводили на калориметре типа Кальве с чувствительностью калориметрических ячеек 0.033 В/Вт. Экспериментально измеряли энталпии растворения ПВХ, пластификаторов и их смесей в избытке циклогексанона при 298 К. Относительная погрешность определения энталпии растворения не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первым этапом работы была проверка наличия аморфного расслаивания в системах ПВХ–пластификаторы методом точек помутнения. За исключением смеси ПВХ–ДМФ все системы с массовой долей полимера 0.01–0.15 были полностью прозрачны и не претерпевали никаких изменений в интервале температур от температуры плавления пластификатора до 420 К. Растворы ПВХ в ДМФ при комнатной температуре были мутными, но при нагревании становились прозрачными. Для этой системы была получена фазовая диаграмма, представленная на рис. 1. Видно, что фазовая диаграмма имеет вид бинодали с ВКТР, равной 355 К, ниже которой лежит область двухфазных систем, а выше – область гомогенных растворов полимера. Полученные данные согласуются с приведенными в работе [3] результатами определения предельной степени набухания пленки ПВХ в ДМФ при 298 К.

Следующим этапом работы было измерение энталпий смешения ПВХ с пластификаторами. Известно, что непосредственное экспериментальное определение энталпии смешения в системах с участием компонентов полимерной природы невозможно из-за кинетических затруднений. В связи с этим энталпию смешения полимеров вычисляли с помощью термохимического цикла, используя закон Гесса о независимости теплового эффекта от

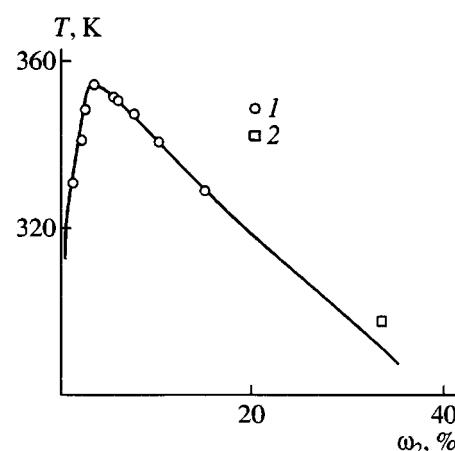


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы ПВХ–ДМФ:
1 – кривая точек помутнения, 2 – состав, отвечающий предельной степени набухания ПВХ в ДМФ по данным работы [3].

пути процесса [16]. Для расчета энталпии смешения ПВХ с пластификаторами измеряли энталпию растворения индивидуальных компонентов и энталпию растворения смесей в общем растворителе, в качестве которого был взят циклогексанон. Рассчитывали значения энталпии смешения по уравнению

$$\Delta H^m = \omega_1 \Delta H_1 + \omega_2 \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_{\text{раств}}, \quad (1)$$

где ω_1 и ω_2 – массовые доли пластификатора и полимера; ΔH^m – энталпия смешения ПВХ с пластификатором, отнесенная к 1 г их смеси; ΔH_1 , ΔH_2 и $\Delta H_{\text{раств}}$ – энталпии растворения ПВХ, пластификатора и смеси ПВХ с пластификатором в избытке циклогексанона; ΔH_3 – энталпия смешения разбавленных растворов индивидуальных компонентов в циклогексаноне. В исследованных системах экспериментально измеренная величина ΔH_3 была близка к нулю.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости энталпии растворения пластифицированных композиций ПВХ в циклогексаноне при 298 К. Видно, что они имеют вид плавных выпуклых вверх кривых. Энталпия растворения чистого ПВХ отрицательна и составляет –25 Дж/г, энталпии растворения всех исследуемых пластификаторов положительны, а энталпии растворения композиций занимают промежуточное положение. На основании этих экспериментальных данных с использованием уравнения (1) была рассчитана энталпия смешения ПВХ с пластификаторами

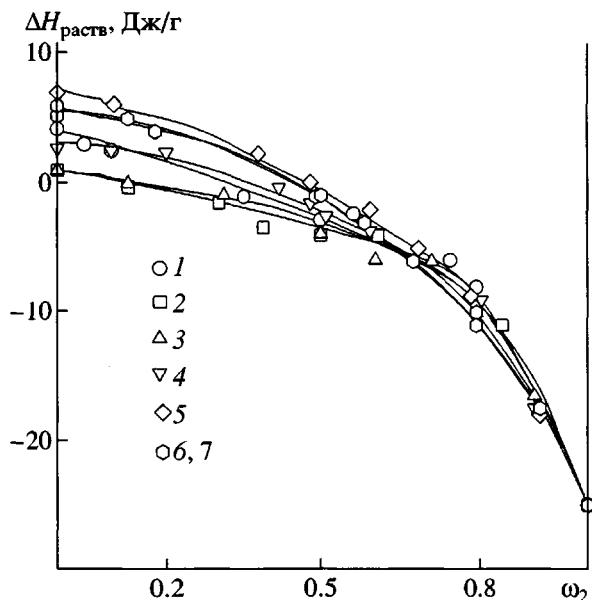


Рис. 2. Концентрационные зависимости энталпии растворения композиций ПВХ с пластификаторами в циклогексаноне при 298 К. Здесь и на рис. 3 и 4: 1 – ДМФ, 2 – ДЭФ, 3 – ДБФ, 4 – ДОФ, 5 – ДНФ, 6 – ДДДФ, 7 – ДТДФ.

ΔH^m . Величины ΔH^m принимали отрицательные значения во всей области составов, а их зависимости от массового содержания полимера в системе имели вид кривых с минимумом в области высоких содержаний ПВХ. Минимальные значения ΔH^m приведены в табл. 2. Полученные значения энталпии смешения в системах ПВХ–ДБФ, ПВХ–ДОФ и ПВХ–ДДДФ в пределах 20% согласуются с данными работ [8, 9]. Несмотря на пре-вышение этого отклонения над величиной экспе-

Таблица 2. Энталпии смешения ПВХ с пластификаторами при 298 К

Пластификатор	$\omega_{2(\min)}$, %	ΔH_{\min}^m
ДМФ	78	-13.7
ДЭФ	78	-14.8
ДБФ	75	-14.3
ДОФ	72	-13.5
ДНФ	72	-13.5
ДДДФ	70	-12.1
ДТДФ	70	-12.1

риментальной погрешности калориметрических измерений, следует отметить хорошее соответствие полученных и литературных данных, принимая во внимание различие как в ММ образцов ПВХ, так и в способах получения композиций.

Энталпия смешения стеклообразного полимера с растворителем является интегральной величиной, включающей вклад взаимодействия компонентов и вклад, обусловленный стеклообразной структурой исходного полимера

$$\Delta H^m = \Delta H_{\text{взаим}} + \Delta H_{\text{ст}} \quad (2)$$

Вклад взаимодействия компонентов может быть разного знака, а структурный вклад всегда имеет большое отрицательное значение и оказывает, как правило, доминирующее влияние на суммарную энталпию взаимодействия полимера с растворителем.

Ранее [17, 18] был предложен метод разделения вкладов $\Delta H_{\text{взаим}}$ и $\Delta H_{\text{ст}}$ с использованием статистической модели UNIQUAC.

В основе подхода лежит концепция локально-го состава, предложенная Wilson [19], согласно которой состав раствора вблизи выбранной молекулы отличается от среднего в соответствии с фактором Больцмана, отражающим сравнительную энергетическую предпочтительность межмолекулярных контактов разного типа

$$\frac{\Phi_{ji}}{\Phi_{ii}} = \frac{\Phi_j}{\Phi_i} \exp\left(-\frac{C_{ji}}{RT}\right)$$

Здесь Φ_i – средняя концентрация i -го компонента; Φ_{ji} – локальная концентрация молекул j -го компонента вблизи молекул i -го компонента; C_{ji} – энергетический параметр, равный превышению энергии адгезии j -го и i -го компонентов над энергией когезии i -го компонента

$$C_{ji} = \epsilon_{ji} - \epsilon_{ii} \quad (3)$$

В исходных уравнениях UNIQUAC концентрации компонентов выражаются в “долях мест” θ_i , однако для полимеров общепринятым является применение объемных долей. Поэтому, полностью сохранив физический смысл теории, мы переформулировали уравнения для расчета вкладов, выражая концентрации компонентов в единицах Φ_i .

Согласно модели UNIQUAC, выражение для энталпии взаимодействия компонентов имеет следующий вид:

$$\Delta H_{\text{взаим}} = \Phi_1 \Phi_2 \left[\frac{C_{21} \tau_{21}}{\Phi_1 + \Phi_2 \tau_{21}} + \frac{C_{12} \tau_{12}}{\Phi_2 + \Phi_1 \tau_{12}} \right] \quad (4)$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{C_{ij}}{RT}\right)$$

Структурный вклад, обусловленный стеклообразным состоянием ПВХ, рассчитывается согласно уравнению [18]

$$\Delta H_{\text{ст}} = \Phi_2 \varepsilon_{22} \Phi_v^0 (1 - \Phi_2^z), \quad (5)$$

где ε_{22} – энергия когезии звеньев, Φ_v^0 – доля метастабильных вакансий в стеклообразной структуре исходного полимера. Величину $\Delta H_{\text{ст}}$ можно рассматривать как энергию, которая выделяется при “схлопывании” вакансий при попадании в нее молекулы растворителя. Энергия когезии – это большая отрицательная величина, что и определяет знак $\Delta H_{\text{ст}}$. Координационное число решетки z в жидких растворах обычно принимают равным 10 [14]. С другой стороны, его можно определить как долю звеньев полимера, приходящихся на одну метастабильную вакансию в стеклообразной структуре

$$z = \frac{1 - \Phi_v^0}{\Phi_v^0}$$

Таким образом, величины энталпии смешения в растворах стеклообразных полимеров обусловлены конкретными значениями параметров C_{12} , C_{21} , Φ_v^0 и ε_{22} . Аппроксимация экспериментальных данных $\Delta H_{\text{раст}}$ комбинацией уравнений (1), (2), (4) и (5) позволяет определить эти значения.

По способу вывода соотношения (4) и (5), как впрочем и известное выражение для ΔH^m в теории Флори–Хаггинса

$$\Delta H^m = \chi RT \Phi_1 \Phi_2,$$

фактически отнесены к единице объема раствора, поскольку и молекула растворителя и звено полимера занимают одинаковые ячейки в решеточной модели раствора. Поэтому эксперимен-

Таблица 3. Параметры уравнений UNIQUAC для систем ПВХ–пластификатор при 298 К

Пластификатор	C_{21}	C_{12}	Φ_v^0	ε_{22} , Дж/моль
	Дж/моль			
ДМФ	105	105	0.12	-5300
ДЭФ	8.46	0.03	0.11	-5300
ДБФ	-75	-75	0.12	-4200
ДОФ	-175	-178	0.13	-4069
ДНФ	-217	-217	0.13	-3900
ДДДФ	-255	-255	0.13	-3700
ДТДФ	-354	-354	0.11	-3164

тельные данные по $\Delta H_{\text{раст}}$ также должны быть приведены к единице объема раствора.

Наиболее удобным способом расчета на единицу объема является использование безразмерных величин ван-дер-ваальсова объема компонентов, рассчитываемых из инкрементов групп по таблицам Бонди [14]. Поэтому при аппроксимации экспериментальных данных по энталпиям растворения (рис. 2) массовые доли полимера были пересчитаны в объемные по формуле (6), а удельные энталпии растворения – в мольные значения в расчете на единицу ван-дер-ваальсова объема по формуле (7):

$$\Phi_2 = \frac{\omega_2 r_2 / M_2}{\omega_2 r_2 / M_2 + \omega_1 r_1 / M_1} \quad (6)$$

$$\Delta H_{\text{раст}(\Phi)} = \Delta H_{\text{раст}(\omega)} \left(\frac{\Phi_1 M_1}{r_1} + \frac{\Phi_2 M_2}{r_2} \right) \quad (7)$$

Здесь Φ_1 , Φ_2 – объемные доли пластификатора и полимера в растворе, M_1 , M_2 – мольные массы, r_1 , r_2 – ван-дер-ваальсовы объемы пластификатора и звена полимера.

Полученные значения параметров модели приведены в табл. 3. Видно, что параметры взаимодействия C_{21} и C_{12} практически равны между собой для каждой из систем, и их значения закономерно изменяются от +105 для ДМФ до -354 для ДТДФ. Значения Φ_v^0 для разных систем близки между собой и находятся в пределах 0.11–0.13. Энергия когезии полимера ε_{22} отрицательна, и ее

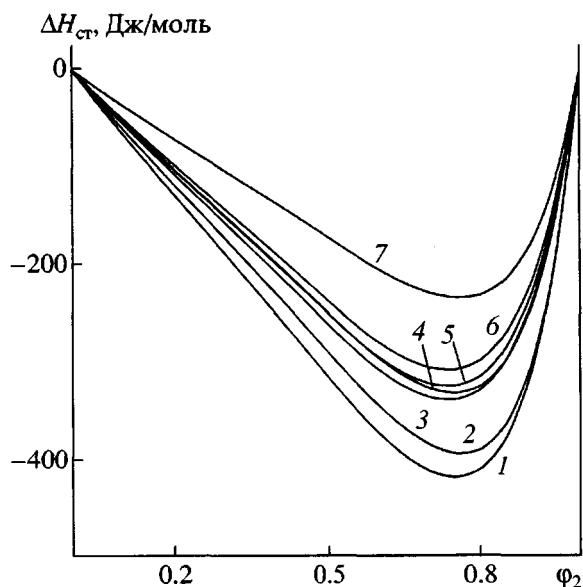


Рис. 3. Концентрационные зависимости структурного вклада в энталпию смешения ПВХ с пластификаторами, обусловленного стеклообразным состоянием, при 298 К.

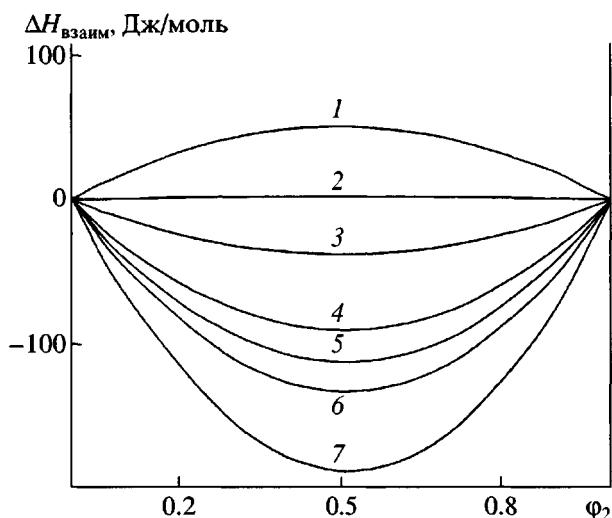


Рис. 4. Концентрационные зависимости вклада взаимодействия компонентов в энталпию смешения ПВХ с пластификаторами при 298 К.

абсолютное значение убывает в ряду от ДМФ к ДТДФ. Согласно принятой модели, ϕ_v^0 и ϵ_{22} определяются только структурой полимера. Это справедливо для ϕ_v^0 в пределах погрешности эксперимента. Значения ϵ_{22} закономерно изменяются, что оказалось неожиданным.

С использованием полученных значений параметров по уравнениям (4) и (5) были рассчитаны концентрационные зависимости вкладов $\Delta H_{\text{взаим}}$ и $\Delta H_{\text{ст}}$ во всей области составов. На рис. 3 представлена концентрационная зависимость структурного вклада в ΔH^m , обусловленного стеклообразной структурой ПВХ. Видно, что для каждой из систем зависимость представляет собой вогнутую кривую, полностью лежащую в области отрицательных значений, минимум которой смещен в сторону больших содержаний полимера. Значения $\Delta H_{\text{ст}}$ по мере увеличения длины алкильного радикала во фталатном пластификаторе уменьшаются по абсолютной величине. Причина такой зависимости требует дальнейших исследований. Можно предположить, что при увеличении размеров молекулы пластификатора ее проникновение в структуру стеклообразного полимера затрудняется и уменьшается энергетический выигрыш от заполнения вакансий.

На рис. 4 представлены концентрационные зависимости вклада взаимодействия для исследуемых систем. Для системы с ДМФ кривая лежит в области положительных значений энталпии во всем диапазоне концентраций. Для системы с ДЭФ значения $\Delta H_{\text{взаим}}$ близки к нулю. Для остальных пластификаторов значения энталпии взаимодействия лежат в отрицательной области. В ряду пластификаторов ДМФ–ДТДФ взаимодействие с ПВХ закономерно усиливается. Этот результат трудно было предположить, исходя из химического строения молекул пластификатора. Увеличение длины алкильного радикала приводит к возрастанию доли дисперсионных сил в общем балансе межмолекулярных взаимодействий в системе. По-видимому, их значимость в растворах ПВХ не следует недооценивать. Подобное влияние отмечено и для низкомолекулярных аналогов. Так, отрицательная по знаку энталпия смешения хлороформа со сложными эфирами возрастает по абсолютной величине при увеличении длины алкильного радикала. Например, для эквимольных растворов хлороформа с β -пропиолактоном, γ -бутиrolактоном и δ -валеролактоном ΔH^m составляет -698 , -1584 и -2361 Дж/моль соответственно [20].

Концентрационная зависимость $\Delta H_{\text{взаим}}$ для системы ПВХ–ДОФ при 298 К может быть сопоставлена с аналогичной зависимостью, приведенной в работе [9], которая была получена с исполь-

зованием одного из эмпирических методов оценки вклада стеклообразного состояния полимера в энталпию смешения [21]. В целом данные работы [9] также свидетельствуют о хорошем взаимодействии ПВХ с ДОФ при комнатной температуре в широком диапазоне концентраций, однако приведенные в этой работе абсолютные значения $\Delta H_{\text{взим}}$ меньше, чем полученные нами, и их концентрационная зависимость имеет несколько иной вид. Несомненно, что эти различия обусловлены разницей в способах оценки величины $\Delta H_{\text{ст}}$. Данная величина в работе [9] оценивается эмпирически и включает энталпию расстекловывания чистого ПВХ, процедура определения которой описана недостаточно подробно. Обычно она включает экстраполяцию значений энталпии высокоэластического ПВХ к температуре ниже температуры стеклования. Нам представляется, что вследствие некоторой неопределенности такой экстраполяции для $\Delta H_{\text{ст}}$ могло быть принято завышенное значение.

Представляет интерес сопоставить данные рис. 4 с фазовым состоянием исследуемых систем. Видно, что в случае смесей ПВХ с ДМФ, для которых наблюдается аморфное фазовое разделение с ВКТР, энталпия взаимодействия положительна, что полностью согласуется с критерием ВКТР, выведенным Пригожиным и Дефеем [22].

Оценим величину параметра χ в этой системе, для расчета которого, учитывая формулу (3), используем уравнение

$$\chi = \frac{C_{21} + C_{12}}{RT}(r_1 x_1 + r_2 x_2),$$

где x_1, x_2 – мольные доли компонентов.

В разбавленных растворах, в которых обычно определяют χ , $x_2 \sim 0$, $x_1 \sim 1$. В данном случае расчет для системы с ДМФ дает величину $\chi = 0.56$, что хорошо согласуется как с наличием ВКТР в указанной системе, так и с литературными данными [12].

Для всех остальных систем энталпии взаимодействия отрицательны, за исключением системы с ДЭФ, где величина энталпии близка к нулю. В этих растворах не выполняются термодинамические критерии ВКТР, а рассчитанные значения $\chi < 0$. Отсюда следует, что в системах ПВХ–фталатный пластификатор по критерию Пригожина и Дефея

не может наблюдаться ВКТР. Это согласуется с приведенным выше анализом растворимости. Такой результат противоречит выводам ранних работ [6, 7], в которых, по-видимому, недостаточно корректно были интерпретированы результаты определения температур гелеобразования в смесях ПВХ с пластификаторами. Образование геля еще не свидетельствует о фазовом разделении в системе, хорошо известно существование однофазных гелей [23], поэтому температуру плавления геля в общем случае нельзя принимать за температуру фазового перехода.

Интересно, что именно в системах ПВХ–ДМФ и ПВХ–ДЭФ, где при 298 К $\Delta H_{\text{взим}} \geq 0$, ранее [10, 11] наблюдали кристаллизацию пластификатора при охлаждении. Напротив, в системах ПВХ–ДБФ и ПВХ–ДОФ, где $\Delta H_{\text{взим}} < 0$, происходит совместное стеклование композиций. По-видимому, эта взаимосвязь не случайна, но ее детальный анализ требует дополнительных исследований.

Сопоставим полученные данные по $\Delta H_{\text{взим}}$ и $\Delta H_{\text{ст}}$ с эффективностью пластификаторов фталатного ряда. В литературе эффективность пластификаторов рассматривается с разных точек зрения в зависимости от той задачи, которая предстает при введении пластификатора в полимер. Одним из наиболее распространенных является подход, основанный на анализе понижения температуры стеклования и хрупкости при введении пластификатора. Из литературных данных [3] следует, что эффективность действия пластификаторов по отношению к ПВХ увеличивается в ряду ДМФ–ДТДФ. Из рис. 4 видно, что в этом же ряду возрастает энталпия взаимодействия ПВХ с диалкилфталатами. Взаимосвязь между взаимодействием в системе и пластифицирующим действием неоднократно отмечалась в литературе [24], однако ее выявление для конкретных систем затруднялось отсутствием корректной оценки взаимодействия пластификаторов со стеклообразным полимером. Предложенный нами подход позволяет это сделать. Следует отметить, что интегральные значения ΔH^m , представленные в табл. 2, изменяются в ряду ДМФ–ДТДФ незакономерно. Это обусловлено тем, что вклады $\Delta H_{\text{взим}}$ и $\Delta H_{\text{ст}}$ по-разному зависят от длины алкильного радикала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Получение и свойства поливинилхлорида / Под. ред. Зильбермана Е.Н. М.: Химия, 1968.
2. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979.
3. Тиниус К. Пластификаторы / Под ред. Тростянской Е.Б. М.; Л.: Химия, 1964.
4. Штартман Б.П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975.
5. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982.
6. Суторова А.И., Мелентьев Ю.Н., Белова Л.П. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 4. С. 287.
7. Тагер А.А., Бессонов Ю.С., Иканина Т. В., Родионова Т. А., Суторова А.И., Эльбойм С.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1444.
8. Юшкова С.М., Тагер А.А., Бессонов Ю.С., Гузев В.В., Ежов В.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1373.
9. Новоселова Н.В., Цветкова Л.Я., Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. // Журн. общей химии. 1991. Т. 61. № 1. С. 75.
10. Мартыненко Л.Я., Рабинович И.Б., Овчинников Ю.В., Маслова В.А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 4. С. 841.
11. Рабинович И.Б., Мартыненко Л.Я., Овчинников Ю.В. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 9. С. 697.
12. Anagnostopoulos C.E., Coran A.Y. // J. Polym. Sci. 1962. V.57. № 1. P.1.
13. Price G.J., Dent M.R. // Polymer. 1990. V. 30. № 9. P. 1745.
14. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989.
15. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
16. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
17. Сафронов А.П., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2198.
18. Сафронов А.П. // Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Екатеринбург: Уральский гос. техн. ун-т, 2000.
19. Wilson G.M. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V.86. № 2. P.127.
20. Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю. Тепловые свойства растворов незелектролитов. Справочник. Л.: Химия, 1981.
21. Меерсон С. И., Липатов С. И. // ЖВХО им Д.И. Менделеева. 1961. Т. 6. № 4. С. 412.
22. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск.: Наука, 1966.
23. Папков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
24. Соловьев М.Е., Ивашковская Т. К., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 435.

Thermodynamics of Poly(vinyl chloride) Mixing with Phthalate Plasticizers**A. P. Safronov and T. V. Somova**

*Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia*

Abstract—The phase behavior and thermodynamics of interaction in poly(vinyl chloride) blends with dimethyl-, diethyl-, dibutyl-, di(2-ethyl)hexyl-, di(2,5,5-methyl)hexyl-, didodecyl-, and ditridecyl *o*-phthalates were experimentally studied. It was shown that, over the entire composition range studied, all these systems are homogeneous within the temperature interval ranging from the melting point of a plasticizer to 420 K. The only exception is the blend based on dimethyl *o*-phthalate for which an UCST is observed at 355 K. The enthalpies of dissolution of polymer blends with plasticizers and individual components in cyclohexanone at 298 K were measured. It was shown that dissolution is accompanied by the exothermic effect at high concentrations of the polymer and by the endothermic effect in the case of dilute solutions. The approximation of the enthalpies of dissolution of blends in terms of the UNIQUAC semiempirical solution model made it possible to distinguish contributions to the enthalpy of mixing related to the interaction of blend components and to the glassy structure of the polymer. The interaction enthalpy is positive for PVC solutions in dimethyl phthalate, is close to zero for PVC solutions in diethyl phthalate; for the other dialkyl phthalates, this parameter becomes more negative with increasing the length of alkyl radical. This trend correlates with the enhancement of the plasticizing effect in the series of phthalates under examination.