

УДК 541.123:772.968

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ С ПЛАСТИФИКАТОРАМИ

© Г. А. Васильева¹, А. М. Федосеев¹, Н. Г. Ибрагимов², Э. Х. Афиатуллов²*Статья поступила 8 апреля 2015 г.*

Предложен метод определения термодинамической совместимости (ТДС) компонентов бинарной системы кристаллизующийся полимер — пластификатор, основанный на экспериментальном определении температуры плавления системы методом дифференциально-термического анализа (ДТА). ТДС пластификатора и полимера оценивали по абсолютной величине и знаку параметра энергетического взаимодействия, который определяли из уравнения Флори, описывающего снижение температуры плавления полимерного кристалла в присутствии растворителя. Расчет параметра энергетического взаимодействия по экспериментальным данным осуществляли с помощью компьютерной программы, использующей метод наименьших квадратов. Технология эксперимента включала подготовку композиций полимер — пластификатор путем механического смешения компонентов при содержании пластификатора в смеси 0 – 50 % (с шагом 10 %) и их исследование (масса 0,2 г) на ДТА-установке. Приведены результаты определения ТДС нескольких известных пластификаторов с кристаллизующимся полимером, имеющим степень кристалличности 50 – 70 %.

Ключевые слова: система полимер — пластификатор; термодинамическая совместимость; дифференциально-термический анализ; уравнение Флори; метод наименьших квадратов.

Метод модификации свойств полимерных композиционных материалов — пластификация их полимерной основы — хорошо известен и широко используется. При правильном выборе пластифицирующей системы можно получить оптимальную структуру композиции,

обеспечивающую заранее заданный комплекс свойств готовых изделий.

Пластификация полимеров — физико-химический процесс, который принято рассматривать в трех разных аспектах: диффузионно-кинетическом, структурном и термодинамическом [1 – 2]. Последний — предполагает определение термодинамической совместимости (ТДС) пластификаторов с полимером. Под ТДС понимают взаимную растворимость и образование истинного раствора друг в друге.

¹ Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Россия; e-mail: fedoseev@ttmp.perm.ru

² Научно-исследовательский институт полимерных материалов, г. Пермь, Россия; e-mail: RASne@rambler.ru

Цель работы — определение ТДС композиции кристаллизующийся полимер – пластификатор по экспериментальным данным дифференциально-термического анализа (ДТА) с использованием уравнения Флори и компьютерной программы для обработки результатов эксперимента.

ТДС характеризуют различными параметрами термодинамического сродства, один из которых — безразмерный параметр взаимодействия Флори – Хаггинса χ , равный отношению энергии взаимодействия между молекулами полимера и пластификатора к кинетической энергии и отнесенный к одному молу пластификатора. Он выражается полуэмпирической константой, зависящей от теплоты и энергии смешения.

Параметр χ определяют с помощью расчетно-экспериментальных методов, основанных на использовании соответствующих соотношений из классической теории растворов полимеров [3 – 6].

Один из методов, пригодных для оценки ТДС пластификаторов с кристаллизующимися полимерами, основан на экспериментальном измерении понижения температуры плавления полимерного кристалла в присутствии растворителя и расчете χ с использованием термодинамического уравнения Флори:

$$\frac{1}{T_{pl}} - \frac{1}{T_{pl}^0} = \frac{R}{\Delta H_{pl}} \frac{V_2}{V_1} (\varphi - \chi \varphi^2), \quad (1)$$

где T_{pl} — температура плавления смеси полимер – пластификатор; T_{pl}^0 — температура плавления полимера; R — универсальная газовая постоянная; ΔH_{pl} — теплота плавления, отнесенная к молу повторяющегося звена полимера; V_2 — мольный объем повторяющегося звена полимера; V_1 — мольный объем пластификатора; φ — объемная доля пластификатора в смеси. При больших разбавлениях полимера пластификатором уравнение (1) некорректно, поэтому совместимость компонентов пластифицированной композиции оценивают при $\varphi \leq 0,5$.

Согласно (1) при рассмотрении системы кристаллизующийся полимер – пластификатор в виде пространственной сетки макромолекул, связанных между собой кристаллическими узлами, понижение температуры плавления зависит не только от природы и концентрации растворителя, но и от энергии его взаимодействия с полимером. Чем больше значение параметра взаимодействия χ , тем меньше падение температуры плавления и, соответственно, тем большим окажется число кристаллических узлов, не распавшихся при нагревании. Это соответствует меньшей степени гомогенизации системы — меньшему термодинамическому сродству полимера и пластификатора. Отрицательное значение χ означает полную термодинамическую совместимость полимера и растворителя, а положительное — ограниченную, причем чем больше аб-

солютная величина параметра, тем больше степень несовместимости.

Помимо χ в качестве критерия взаимодействия полимера с пластификатором применяют также параметр B , характеризующий тепловой эффект при их смешении.

Для экспериментального определения температуры плавления композиции кристаллизующийся полимер – пластификатор используют метод ДТА, заключающийся в измерении разности температур между эталоном (индифферентным в исследуемой области температур) и анализируемым образцом при равномерном постепенном их нагревании (или охлаждении), которая возникает в результате поглощения (или выделения) тепла при плавлении (или кристаллизации) композиции.

Эксперимент проводили на установке, позволяющей регистрировать очень малые тепловые эффекты (до сотых долей градуса) при нагреве эталонного и исследуемого образцов с постоянной скоростью в интервале $-170 - 100$ °С. Температуру эталона измеряли хромель-копелевой термопарой и милливольтметром М1200, разность температур регистрировали в автоматическом режиме с помощью термометров сопротивления и потенциометра КСП-4.

Образцы для испытания готовили простым механическим смешением определенных навесок полимера и пластификатора с последующим прессованием композиции в рабочей капсуле под грузом массой 2 кг в течение суток при температуре $80 - 90$ °С. Масса исследуемого образца составляла 0,2 г. В качестве эталона использовали оксид алюминия. Образцы нагревали со скоростью 2 °С/мин. Полученные методом ДТА диаграммы обрабатывали с помощью предварительно построенной тарировочной температурной линейки. Обработка диаграмм включала следующие операции: на пересечениях нулевых линий с касательными к сторонам пика плавления ($T_{пл}$) находили точки A_1 и A_2 (см. рисунок), затем строили биссектрисы полученных углов до пересечения с линией пика (B_1 и B_2); далее с помощью температурной линейки определяли начало фазового превращения T_n и температуру максимального фазового превращения — температуру плавления $T_{пл}$.

Пик плавления кристаллической фазы полимера ($T_{пл}$) (см. рисунок) имеет закругленный переход от нулевой линии к максимальному значению. Закругления в начале и в конце процесса плавления — следствие двух причин: во-первых, фазовое превращение навески, заложенной в капсулу, происходит не мгновенно, а в течение некоторого времени; во-вторых, необходимо время, чтобы установка «почувствовала» начало и конец записываемого эффекта.

За $T_{пл}$ композиции принимали температуру максимального эндотермического отклонения от нулевой

линии. Точность определения температуры плавления составляла $\pm 0,15$ °С.

Для оценки ТДС компонентов полимерных композиций типа полимер – пластификатор с использованием результатов измерения температур плавления при разных объемных соотношениях компонентов уравнение (1) приводили к виду [6]

$$\frac{1}{\Phi} \left(\frac{1}{T_{pli}} - \frac{1}{T_{pl}^0} \right) = \frac{R}{\Delta H_{pl}} \frac{V_2}{V_1} \left(1 - \frac{BV_1}{R} \frac{\Phi}{T_{pl}} \right), \quad (2)$$

где B — энергия взаимодействия компонентов полимерной смеси, связанная с параметром χ соотношением

$$\chi = \frac{BV_1}{RT_{pl}}. \quad (3)$$

Введем следующие обозначения для каждой композиции в соответствии с уравнением (2):

$$Y_i = \frac{1}{\Phi_i} \left(\frac{1}{T_{pli}} - \frac{1}{T_{pl}^0} \right) \cdot 10^3, \quad i = \overline{1, n},$$

$$X_i = \frac{\Phi_i}{T_{pli}} \cdot 10^3, \quad i = \overline{1, n}, \quad (4)$$

где T_{pli} — температура плавления композиции в i -м эксперименте; Φ_i — объемная доля пластификатора в смеси в i -м эксперименте; n — количество смесей, для которых определяли температуру плавления.

Объемную долю пластификатора находили по формуле

$$\Phi_i = \frac{m_i/g_i}{(1-m_i)/g_2 + m_i g_1}, \quad (5)$$

где m_i — массовая доля пластификатора в i -й смеси; g_1, g_2 — плотности пластификатора и полимера соответственно.

Так как Y_i зависит от X_i линейно, т.е.

$$Y_i = b_0 + b_1 X_i, \quad i = \overline{1, n}, \quad (6)$$

где b_0 и b_1 — параметры линейной зависимости, то из соотношений (2) и (6) следует

$$b_0 = \frac{RV_2}{\Delta H_{pl} V_1}; \quad b_1 = \frac{BV_2}{\Delta H_{pl}}. \quad (7)$$

Из выражений (7) находили неизвестные параметры ΔH_{pl} и B :

$$\Delta H_{pl} = \frac{RV_2}{b_0 V_1}; \quad B = \frac{b_1 \Delta H_{pl}}{V_2}. \quad (8)$$

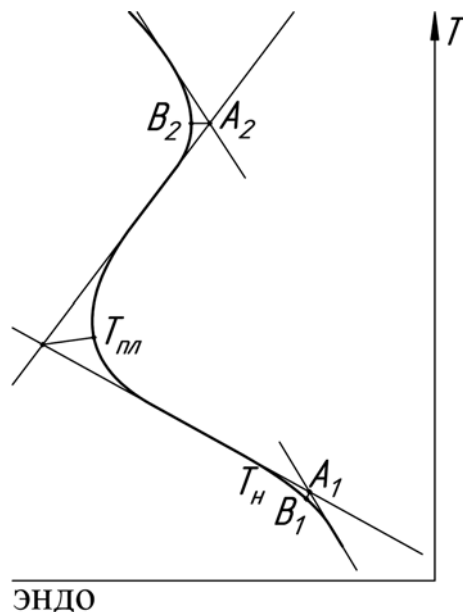


Схема определения температуры плавления полимерной композиции на ДТА-диаграмме

Коэффициенты b_0 и b_1 определяли по экспериментальным данным с использованием метода наименьших квадратов [7]:

$$b_1 = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i}; \quad (9)$$

$$b_0 = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i x_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i}. \quad (10)$$

Расчет параметров ΔH_{pl} и B по приведенному алгоритму осуществляли с помощью специально разработанной компьютерной программы.

Предложенный метод использован для сравнительной оценки ТДС некоторых известных пластификаторов (см. таблицу) с кристаллизующимся полимером.

Ранее отмечалось, что полимер не растворяется в большинстве известных органических растворителей, что затрудняет его практическое использование. Инертность по отношению к растворителям обусловлена полукристаллической структурой полимера с достаточно высокой степенью кристалличности (50 – 70 %) и температурой плавления (80 – 90 °С).

Зависимости температуры плавления полимера от содержания пластификатора (до 50 % масс.) использовали для расчета теплоты плавления, отнесенной к повторяющемуся звену полимера ΔH_{pl} , и значений параметров энергии взаимодействия B полимер – пластификатор (см. таблицу).

Значения параметров уравнения Флори (B , ΔH_{pl}) для композиции полимер – пластификатор

Пластификатор	B , (кал/см ³) ^{1/2}	ΔH_{pl} , кал/моль
Тринитрат глицерина (ТНГ)	1,19	3666,6
Бутантриолтринитрат (БТТН)	1,53	3926,5
Динитротолуол (ДНТ)	-0,74	2824,0
Тринитротолуол (ТНТ)	2,21	2209,14
2,4-динитро-2,4-диазапентан (Димер)	2,7	2364,3
N-(2-нитроэтил)-N-(2-азидоэтил)-нитрамин (НАНА)	1,51	3900,8
Динитроксиэтилнитрамин(ДИНА)	2,12	2150,6
Тройная смесь (ТС): 2,4-динитро-2,4-диазапентан, 3,5-динитро-3,5-диазапентан, 2,4-динитро-2,4-диазагексан	1,9	2948,4
Аддукт адипиновой кислоты с бутилвиниловым эфиром (С-375)	1,73	2304,8
Аддукт адипиновой кислоты с дивиниловым эфиром диэтиленгликоля (С-382)	-11,3	2145,6
Аддукт адипиновой кислоты с дивиниловым эфиром диэтиленгликоля (С-381)	1,98	2616,5

Теплота плавления ΔH_{pl} полимера (требуемая для плавления одного моля звеньев полимера) для всех исследуемых систем в среднем равна 2824 кал/моль с некоторым отклонением, обусловленным ошибкой эксперимента. Она не зависит от природы низкомолекулярной жидкости и характеризует внутренние свойства полимерного повторяющегося звена.

Отрицательные значения B для систем полимер – полиэфир С-382 и полимер – динитротолуол указывают на лучшую их растворяющую способность в исследуемом диапазоне концентраций. При этом полиэфир С-382 значительно более совместим с полимером, чем динитротолуол. Положительные значения B для остальных изученных пластификаторов свидетельствуют об их термодинамической несовместимости с полимером.

Таким образом, приведенные экспериментальные результаты определения ТДС пластификаторов с кристаллизующимся полимером со степенью кристалличности 50 – 70 % подтверждают возможность применения предложенного подхода для оценки ТДС и выбора наилучшего варианта пластификатора в системе кристаллизующийся полимер – пластификатор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. — М.: Научный мир, 2007. — 573 с.
2. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. — М.: Химия, 1982. — 190 с.
3. Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров. — М.: Химия, 1982. — 197 с.

4. Штarkман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. — М.: Химия, 1975. — 248 с.
5. Agnostopoulos C. E., Coran A. Y., Gamrath H. R. Microtest for PVC-plasticizer compatibility / Modern Plastics. 1965. Vol. 43. N 2. P. 141 – 144.
6. Полимерные смеси. Том I: Систематика / Пер. с англ. — СПб.: Научные основы и технологии, 2009. — 618 с.
7. Кудзев В. Н. Смеси и сплавы полимеров. — СПб.: Научные основы и технологии, 2013. — 216 с.
8. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. — М.: Статистика, 1973. — 392 с.

REFERENCES

1. Tager A. A. Fiziko-khimiya polimerov [Physical chemistry of polymers]. — Moscow: Nauchnyi mir, 2007. — 573 p. [in Russian].
2. Kozlov P. V., Papkov S. P. Fiziko-khimicheskie osnovy plastifikatsii polimerov [Physico-chemical basis of plasticizing polymers]. — Moscow: Khimiya, 1982. — 190 p. [in Russian].
3. Barshtein R. S., Kirilovich V. I., Nosovskii Yu. E. Plastifikatory dlya polimerov [Plasticizers for polymers]. — Moscow: Khimiya, 1982. — 197 p. [in Russian].
4. Shtarkman B. P. Plastifikatsiya polivinilkhlorida [Plasticization of polyvinyl chloride]. — Moscow: Khimiya, 1975. — 248 p. [in Russian].
5. Agnostopoulos C. E., Coran A. Y., Gamrath H. R. Microtest for PVC-plasticizer compatibility / Modern Plastics. 1965. Vol. 43. N 2. P. 141 – 144.
6. Polimernye smesi. Tom I: Sistematika [The polymer blend. Vol. I: Systematics]. — St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2009. — 618 p. [in Russian].
7. Kuleznev V. N. Smesi i splavy polimerov [The mixture of polymers and alloys]. — St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2013. — 216 p. [in Russian].
8. Drayper N., Smith G. Prikladnoi regressiionnyi analiz [Applied Regression Analysis]. — Moscow: Statistika, 1973. — 392 p. [Russian translation].