



**ТЕРЗИЯН Татьяна Вячеславовна**

**ТЕРМОДИНАМИКА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В  
КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

**Специальность 02.00.04 - Физическая химия**

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Екатеринбург  
2003**

Работа выполнена в Уральском государственном университете им. А. М. Горького на кафедре химии высокомолекулярных соединений.

Научный руководитель: доктор физ.-мат. наук, профессор Сафронов А.П.

Научный консультант: доктор хим. наук, профессор Суворова А.И.

Официальные оппоненты:

доктор хим. наук, профессор Древаль В.Е.

кандидат хим. наук, с.н.с. Юшкова С.М.

Ведущая организация: Институт теплофизики УрО РАН.

Защита состоится 5 ноября 2003 года в 15<sup>02</sup> ч на заседании диссертационного совета № К 212.286.02 по присуждению ученой степени кандидата химических и кандидата физико-математических наук при Уральском государственном университете им. А.М.Горького по адресу: 620083, г. Екатеринбург, К - 83, пр. Ленина, 51, комната 248.

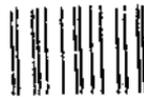
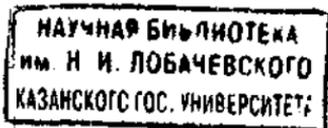
С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского государственного университета им. А.М.Горького.

Автореферат разослан "4" октября 2003 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент



/Подкорытов А.Л./



\*01094\*

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### *Актуальность проблемы.*

Полимерные материалы на основе поливинилхлорида (ПВХ) занимают ведущее место в мировом объеме производства пластмасс. Все они представляют собой многокомпонентные системы, в состав которых входят различные низкомолекулярные вещества: пластификаторы, стабилизаторы, красители, вследствие чего свойства материалов на основе ПВХ могут меняться в широких пределах.

Фундаментальной основой, определяющей физико-механические, диэлектрические, вязкоупругие свойства материалов из ПВХ, их стабильность во времени, является межмолекулярное взаимодействие между цепями ПВХ и молекулами других компонентов. Другим важным аспектом, влияющим на поведение полимерного материала, является его надмолекулярная структура. ПВХ - аморфный полимер, его температура стеклования составляет  $80^{\circ}\text{C}$ , поэтому при комнатной температуре ПВХ находится в метастабильном стеклообразном состоянии. Метастабильная стеклообразная структура ПВХ играет активную роль и во многом определяет его эксплуатационные характеристики.

Современное состояние науки в области ПВХ композиций характеризуется поиском единого подхода к описанию различных видов композиций, опирающегося на рассмотрение межмолекулярных взаимодействий во взаимосвязи с изменениями стеклообразной структуры полимера. Основой такого подхода может служить термодинамическое описание многокомпонентных ПВХ композиций, направленное на измерение и анализ термодинамических функций смещения компонентов.

### *Цели и задачи работы.*

Цель работы состояла в изучении термодинамики межмолекулярных взаимодействий во взаимосвязи со структурными изменениями ПВХ в смесях с полифункциональными низкомолекулярными компонентами, которыми являлись широко используемые на практике пластификаторы ряда диалкилфталатов и стабилизаторы ряда алкилоловотиогликолятов, активно влияющие на структуру ПВХ.

Работа включала в себя решение следующих конкретных задач:

1. Определение энтальпии смещения ПВХ с рядом эфиров фталевой кислоты и рядом оловоорганических (ООС) стабилизаторов, отличающихся длиной алкильного радикала;
2. Изучение методом диэлектрической спектроскопии релаксационных свойств и сегментальной подвижности ПВХ композиций, содержащих ООС, в их взаимосвязи с особенностями термодинамического поведения этих систем;

3. Теоретическое рассмотрение вкладов в энтальпию смешения, характеризующих стеклообразную структуру полимера и взаимодействие компонентов ПВХ композиций с позиций современных моделей растворов стеклообразных полимеров.

#### *Научная новизна работы.*

1. Впервые проведено систематическое исследование термодинамики смешения ПВХ с пластификаторами и стабилизаторами, применяемыми на практике, с учетом стеклообразного состояния полимера. Определены энтальпии смешения во всей области составов ПВХ с эфирами фталевой кислоты (метил, этил, бутил, октил, нонил, додецил и тридецил производными), с метил-, бутил- и октил- производными алкилолотовиогликолятов, а также в системах ПВХ-трикрезилфосфат, ПВХ-пентахлоридифенил.
2. Обнаружено аномальное знакопеременное изменение энтальпии смешения в композициях ПВХ, ранее не описанное в литературе.
3. Впервые методами диэлектрической спектроскопии и ДСК показано повышение температуры стеклования в системах ПВХ-алкилолотовиогликоляты, при введении небольших количеств стабилизаторов.
4. Разработан новый метод оценки параметров стеклообразной структуры полимера (доли метастабильных вакансий и энергии когезии цепей полимера) на основании изучения термодинамики взаимодействия в квазибинарных системах: (ПВХ-низкомолекулярный компонент) - растворитель. Впервые проведен систематический анализ энтальпии смешения ПВХ с гомологическим рядом эфиров фталевой кислоты и гомологическим рядом алкилолотовиогликолятов с выделением вкладов, обусловленных межмолекулярным взаимодействием компонентов и изменением стеклообразной структуры полимера.
5. Установлены термодинамические критерии антипластификационного эффекта в композициях на основе поливинилхлорида.

#### *Практическая ценность работы.*

Полученные данные могут быть использованы для построения корреляционных зависимостей состав - свойство ПВХ композиций, научно-обоснованного определения области совместимости ПВХ с пластификаторами и стабилизаторами, оптимизации их свойств как функциональных добавок. Предложен метод расчета энтальпии смешения ПВХ-стабилизатор, ПВХ-пластификатор с учетом стеклообразной структуры полимера, который может быть использован для анализа любых систем полимер - растворитель.

*Достоверность* полученных экспериментальных данных обеспечивается использованием широкого комплекса современных физико-химических

методов исследования: микрокалориметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, диэлектрической спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, статистической обработкой и взаимным согласованием результатов, полученных разными методами.

*Основные положения, выносимые на защиту.*

- Значения энтальпии смешения и взаимодействия в ПВХ - композициях с промышленными пластификаторами и стабилизаторами, и характер их изменения в гомологических рядах диалкилфталатов и алкиололвотиогликолятов.
- Аномальный характер концентрационных зависимостей энтальпии смешения и  $T_c$  в системах ПВХ - оловоорганические стабилизаторы.
- Разработанный термодинамический подход к анализу энтальпии разбавления в квазибинарных системах (ПВХ - ООС) - растворитель, позволяющий оценивать изменение параметров стеклообразной структуры композиций при введении низкомолекулярного компонента.
- Взаимосвязь термодинамических функций смешения с проявлением антипластификационного эффекта в ПВХ композициях.

*Связь настоящей работы с планом основных научных работ.*

Работа выполнена при поддержке американского фонда CRDF (фант REC-005, 2000), а также Российского фонда фундаментальных исследований (грант 01-03-96454).

*Апробация работы.*

Результаты диссертации докладывались и обсуждались на трех международных конференциях Vinyltech 2002 "Compounding Polyvinyl Chloride in the 21<sup>st</sup> Century: Raw Materials Technology - Current Status & Future Trends", (Chicago, 2002, Нурон, 2003) и конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах." (Иваново, 2001), Юбилейной научной конференции "Молодые ученые волго-уральского региона на рубеже веков." (Уфа, 2001), V молодежной научной школы-конференции по органической химии (Екатеринбург, 2002) и трех Всероссийских студенческих конференций "Проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Екатеринбург, 2001, 2002 и 2003).

*Вклад автора.*

Все экспериментальные данные получены лично автором за исключением результатов атомно-силовой микроскопии, которые были выполнены в "Учебно-научной лаборатории сканирующей зондовой микроскопии" (УрГУ). Автором выполнены все расчеты, представленные в работе.

*Публикации:* по материалам диссертации опубликовано в соавторстве 12 научных работ, в том числе: 2 статьи в центральных академических журналах, 2 - в сборнике статей конференции и 8 тезисов.

### *Структура и объем работы.*

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, включающего три раздела, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка используемой литературы, содержащего 178 наименования. Работа изложена на 151 страницах машинописного текста, содержит 39 рисунков и 13 таблиц.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

*Во введении* рассмотрена актуальность темы и сформулирована цель работы.

*Первая глава* диссертации представляет собой подробный литературный обзор, в котором рассмотрены особенности стеклообразного состояния полимеров, современные представления о механизме стеклования и данные о влиянии стеклообразной структуры полимеров на термодинамические функции смещения с низкомолекулярными жидкостями. Проведен анализ работ по термодинамике смесей ПВХ с пластификаторами и стабилизаторами. Рассмотрено явление антипластификации. Из обзора следует, что в настоящее время в литературе отсутствуют систематические термодинамические данные о межмолекулярных взаимодействиях в композициях ПВХ и их влиянии на метастабильную стеклообразную структуру полимера. На основании проведенного анализа литературных данных сформулированы цель и конкретные задачи работы.

*Во второй главе* диссертации описаны объекты исследования и экспериментальные методики. Характеристики ПВХ представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Характеристики образцов ПВХ.

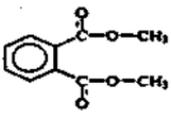
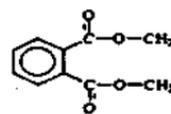
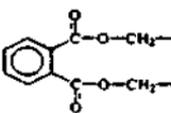
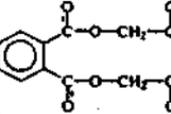
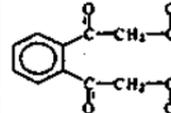
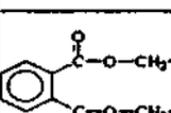
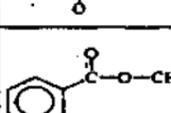
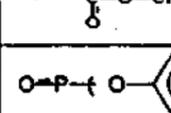
ПВХ	Марка полимера	ММ
$\left( \text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{---} \right)_n$	SE 650	$9,4 \cdot 10^4$
	C-70	$8,5 \cdot 10^4$

Использовали композиции ПВХ с пластификаторами: гомологический ряд сложных эфиров фталевой кислоты, трикрезилфосфат и пентахлордифенил, и оловоорганическими стабилизаторами термодеструкции ПВХ: общей формулы  $\text{RSn}(\text{ЭГТГ})_1$  и  $\text{R}_2\text{Sn}(\text{ЭГТГ})_2$  где R - метил, бутил, октил,

а ЭГГГ - этилгексилтиогликолят. Структурные формулы всех низкомолекулярных жидкостей приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2.

## Структурные формулы пластификаторов

Пластификатор	Химическая формула	ММ	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
диметил- <i>о</i> -фталат (ДМФ)		194	1,2
диэтил- <i>о</i> -фталат (ДЭФ)		222	1,1
дибутил- <i>о</i> -фталат (ДБФ)		278	1,0
ди(2Этилгексил)- <i>о</i> -фталат (ДОФ)		391	1,0
ди(2,5,5-три метил)гексил- <i>о</i> -фталат (ДНФ)		419	1,0
дидодецил- <i>о</i> -фталат (ДДДФ)		503	1,0
дитридецил- <i>о</i> -фталат (ДТДФ)		538	1,0
трикрезилфосфат (ТКФ)		368	1,0

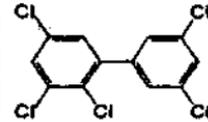
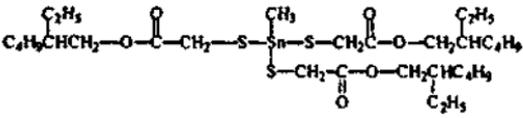
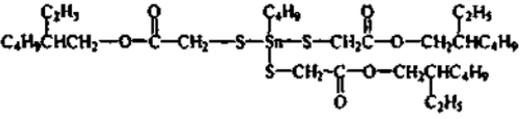
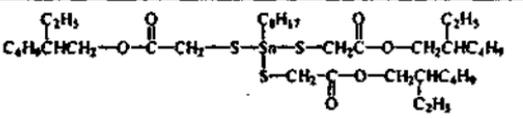
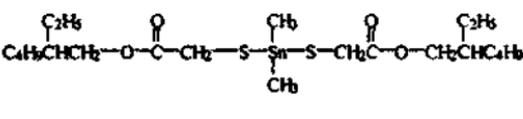
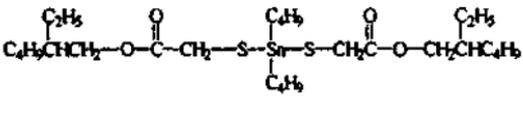
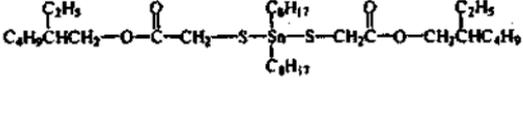
пентахлордифенил (ПХДФ)		326	1,0
----------------------------	--	-----	-----

Таблица 3.

## Структурные формулы стабилизаторов.

Стабилизатор	Структурная формула	ММ
метил-Sn- (ЭГГ) <sub>3</sub>		744
бутил-Sn- (ЭГГ) <sub>3</sub>		786
октил-Sn- (ЭГГ) <sub>3</sub>		841
диметил-Sn- (ЭГГ) <sub>2</sub>		588
дибутил-Sn- (ЭГГ) <sub>2</sub>		672
диоктил-Sn- (ЭГГ) <sub>2</sub>		784

Для измерения энтальпии растворения ( $\Delta H_{\text{раств}}$ ) ПВХ и полимерных композиций в большом количестве растворителя и энтальпии разбавления

( $\Delta H_{\text{раств}}$ ) заранее приготовленных растворов с заданной массовой долей полимера  $\omega_2$  использовали микрокалориметры типа Кальве ДАК - 1-1 и МКМ с чувствительностью ячеек 0,033 В/Вт и объемом 7см<sup>3</sup> и 10см<sup>3</sup> соответственно.

Для изучения температур стеклования и релаксационных свойств ПВХ композиций использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии на серийном приборе ДСК - ДСМ-3А и метод диэлектрической спектроскопии на приборе лабораторной конструкции, описанном в работе.

Механические свойства некоторых ПВХ композиций оценивали методом и атомно-силовой микроскопии, на приборе ТМХ 2100.

В третьей главе диссертации представлены результаты экспериментального измерения энтальпии смешения для систем ПВХ-диалкилфталаты, ПВХ-алкилоловотиогликоляты и ПВХ-диалкилоловотиогликоляты при 25°С. На рис.1. приведены экспериментальные концентрационные зависимости энтальпии растворения в циклогексаноне ПВХ композиций, содержащих фталатные пластификаторы и алкилоловотиогликоляты, для ПВХ марки SE650. Для ПВХ марки С-70 получены аналогичные данные для систем, содержащих фталатные пластификаторы.

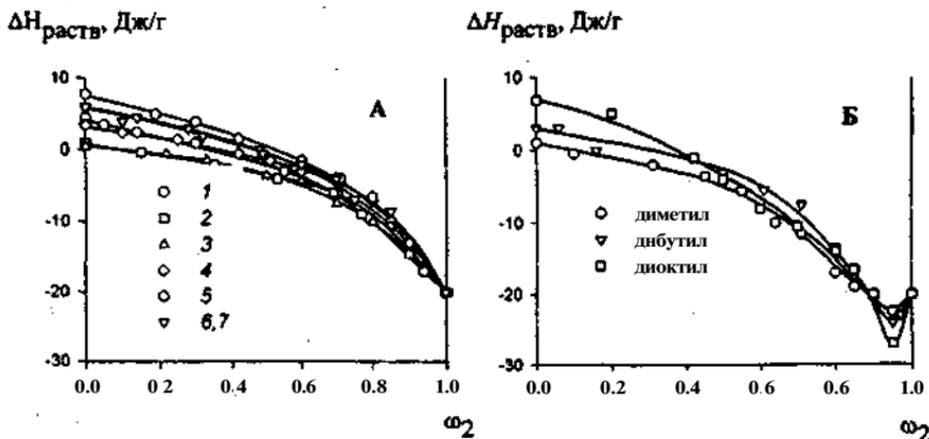


Рис.1. Концентрационные зависимости энтальпии растворения композиций ПВХ/диалкилфталаты (А) и ПВХ/диалкилоловотиогликоляты (Б) в циклогексаноне при 25°С. А: 1-ДМФ, 2-ДЭФ, 3-ДБФ, 4-ДОФ, 5-ДНФ, 6-ДДДФ, 7-ДГДФ.

Концентрационные зависимости энтальпии растворения ПВХ композиций, содержащих фталатные пластификаторы, имеют вид плавных кривых, лежащих в области отрицательных значений энтальпии смешения. Все концентрационные зависимости энтальпии растворения ПВХ композиций, содержащих алкилоловотиогликоляты имеют вид кривых с минимумом при 90% содержания ПВХ в композиции. Глубина минимума

возрастает от метил- к октилпроизводным стабилизаторам. Такой вид зависимости энтальпии растворения от состава обнаружен впервые.

Полученные величины энтальпии растворения были использованы для расчета энтальпий смешения ПВХ с пластификаторами и стабилизаторами во всей концентрационной области при 25°C на основании термохимического цикла Гесса. Концентрационные зависимости энтальпии смешения для всех систем при 25°C представлены на рисунке 2.

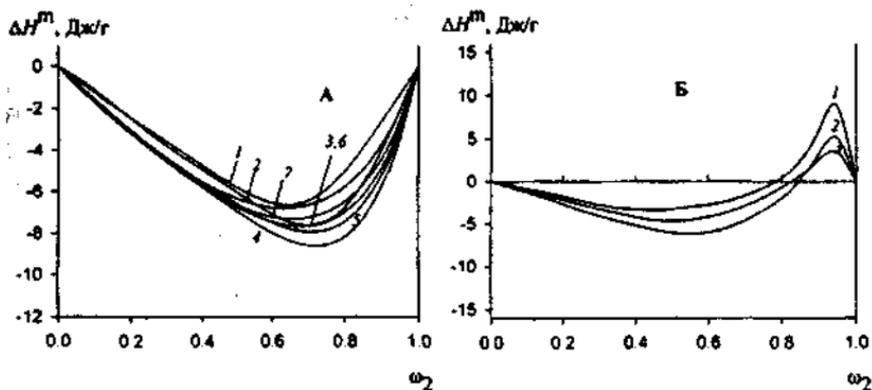


Рис.2. Концентрационные зависимости энтальпии смешения ПВХ с фталатами и диалкил-Би-тиогликолятами при 25°C. А: 1-ДМФ, 2-ДЭФ, 3-ДФФ, 4-ДОФ, 5-ДНФ, 6-ДДДФ, 7-ДТДФ; Б: 1-диоктил, 2-дибутил, 3-диметил производные.

Видно, что величины  $\Delta H^m$  для композиций ПВХ-диалкилфталаты (рис.2А) отрицательны во всей области составов, а их зависимости от массового содержания полимера в системе имеют типичный вид кривых с минимумом в области высоких содержаний ПВХ, характерный для полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии. Отрицательные значения  $\Delta H^m$  в этой области составов в основном обусловлены разрушением стеклообразной структуры полимера при растворении. Для всех систем, содержащих алкилолотовиогликоляты (рис.2Б), при массовом содержании полимера до 0,7+0,8, энтальпия смешения отрицательна, а при большем содержании полимера становится положительной величиной. Положительные значения энтальпии смешения возрастают с длиной алкильного радикала в обеих сериях стабилизаторов. Такой вид зависимости обнаружен впервые.

Данные рис. 2Б свидетельствуют о том, что в системах ПВХ-алкилолотовиогликоляты не происходит разрушения стеклообразной структуры, сопровождаемое выделением тепла. Аномальное поведение энтальпии смешения в системах ПВХ-алкилолотовиогликоляты, по-видимому, связано с аномальным изменением стеклообразной структуры полимера в этих композициях, которое подробно рассмотрено в главах 4 и 5 диссертации.

Для систем ПВХ-диалкилфталаты экспериментальные данные энтальпии смешения были аппроксимированы известным из литературы уравнением для энтальпии смешения стеклообразного полимера с растворителем:

$$\Delta H^m = \chi RT \phi_1 \phi_2 + \phi_2 \epsilon_{22} \phi_v^0 (1 - \phi_2^{z-1}) = \Delta H^m_{\text{взвм}} + \Delta H^m_{\text{ст}} \quad (1)$$

где  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  - объемные доли растворителя и полимера,  $\chi$  - параметр взаимодействия Флори-Хаггинса,  $\phi_v^0$  - доля метастабильных вакансий в исходной структуре полимера,  $\epsilon_{22}$  - энергия когезии цепей полимера,  $z$  - координационное число решетки, принимается равным 10.

Первое слагаемое в уравнении (1) учитывает вклад взаимодействия компонентов раствора за счет образования комплекса межмолекулярных связей; второе слагаемое учитывает вклад, обусловленный разрушением исходной метастабильной стеклообразной структуры полимера.

Полученные в результате аппроксимации, значения параметров стеклообразной структуры полимера ( $\phi_v^0$ ,  $\epsilon_{22}$ ) и межмолекулярного взаимодействия ( $\chi RT$ ) приведены в табл.4.

Таблица 4.

Параметры стеклообразной структуры полимера и межмолекулярного взаимодействия с пластификаторами при 25°C.

Пластификатор	ПВХ С-70		ПВХ SE 650		$\chi RT$ , Дж/моль
	$\phi_v^0$	$\epsilon_{22}$ , Дж/моль	$\phi_v^0$	$\epsilon_{22}$ , Дж/моль	
ДМФ	0,14	-3610	0,14	-2600	40
ДЭФ	0,14	-3360	0,14	-2370	-110
ДФФ	0,14	-2900	0,14	-1920	-220
ДОФ	0,14	-2580	0,13	-1740	-390
ДНФ	0,14	-2260	0,13	-1620	-420
ДДДФ	0,14	-1970	0,10	-1400	-470
ДТДФ	0,14	-1690	0,10	-1070	-570

Из таблицы видно, что значения  $\phi_v^0$  для всех систем близки между собой и находятся в пределах 0,10-0,14. Энергия когезии  $\epsilon_{22}$  для обоих полимеров отрицательна, и ее абсолютное значение убывает в ряду от ДМФ к ДТДФ. Значения параметра  $\chi RT$  для полимеров разных марок отличались друг от друга в пределах экспериментальной погрешности, поэтому в таблице приведены усредненные значения  $\chi RT$ .

Используя полученные значения параметров стеклообразной структуры и взаимодействия, по уравнению (1) были рассчитаны концентрационные зависимости вкладов  $\Delta H^m_{\text{взвм}}$  и  $\Delta H^m_{\text{ст}}$  во всей области составов, которые приведены на рис. 3 для ПВХ марки SE6S0.

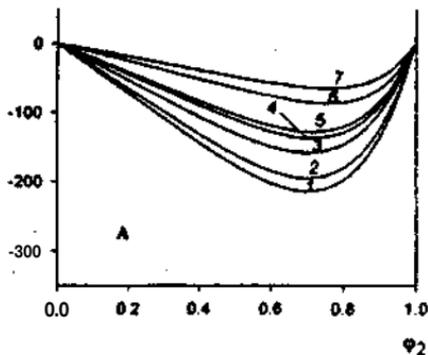
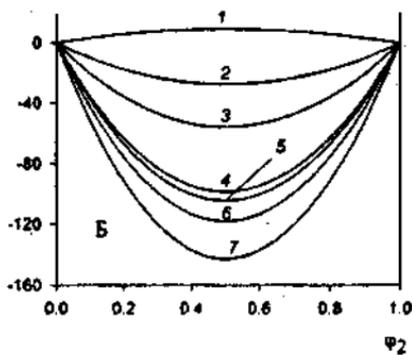
$\Delta H_{CT}$ , Дж/моль $\Delta H_{взаим}$ , Дж/моль

Рис.3. Концентрационные зависимости А-вклада, обусловленного стеклообразным состоянием полимера и Б- вклада взаимодействия компонентов раствора в энтальпию смешения ПВХ с пластификаторами. 1-ДМФ, 2-ДЭФ, 3-ДБФ, 4-ДОФ, 5-ДНФ, 6-ДДЦФ, 7-ДТДФ.

Концентрационные зависимости  $\Delta H_{CT}$  (рис. 3А) представляют собой вогнутые кривые, полностью лежащие в области отрицательных значений, минимум которых смещен в сторону больших содержания полимера. Значения  $\Delta H_{CT}$  по мере увеличения длины алкильного радикала во фталатном пластификаторе уменьшаются по абсолютной величине. По-видимому, это связано с тем, что при увеличении размеров молекулы пластификатора ее проникновение в структуру стеклообразного полимера затрудняется и уменьшается энергетический выигрыш от заполнения вакансий.

Концентрационная зависимость  $\Delta H_{взаим}^m$  для системы, содержащей ДМФ (рис.3Б), лежит в области положительных значений во всем диапазоне концентраций. Для систем, содержащих пластификаторы: ДЭФ, ДБФ, ДОФ, ДНФ» ДДДФ, ДТДФ значения  $\Delta H_{взаим}^m$  лежат в отрицательной области. С увеличением длины углеводородного радикала в молекуле пластификатора взаимодействие с ПВХ закономерно усиливается. В литературе сложились представления о том, что ПВХ взаимодействует с фталатными пластификаторами с образованием донорно-акцепторной связи между  $\pi$ -электронами бензольного кольца молекулы пластификатора и свободными  $d$  орбиталями атома хлора в молекуле ПВХ. Углеводородный радикал является донором электронов, что способствует усилению взаимодействия при переходе от ДМФ к ДТДФ.

Значения  $\Delta H_{взаим}^m$  находятся в соответствии с фазовым поведением систем. Все системы с отрицательными значениями  $\Delta H_{взаим}^m$  были гомогенны в интервале температур от  $-20^\circ\text{C}$  до  $120^\circ\text{C}$ . Для системы ПВХ-ДМФ с положительными значениями  $\Delta H_{взаим}^m$  методом точек помутнения была получена фазовая диаграмма, которая приведена на рис. 4 и имеет вид

бинодали с ВКТР, равной  $82^{\circ}\text{C}$ . Наличие ВКТР в этой системе согласуется с критерием ВКТР, выведенным Пригожиным и Дефеем.

*Четвертая глава* диссертации посвящена изучению аномального изменения стеклообразной структуры поливинилхлорида в композициях, содержащих алкилоловотиогликоляты. Для этого методом диэлектрической спектроскопии и ДСК была определена температура стеклования ПВХ композиций. Температура стеклования является структурно чувствительным параметром и ее значение для полимерных композиций характеризует степень изменения стеклообразной структуры полимера при введении

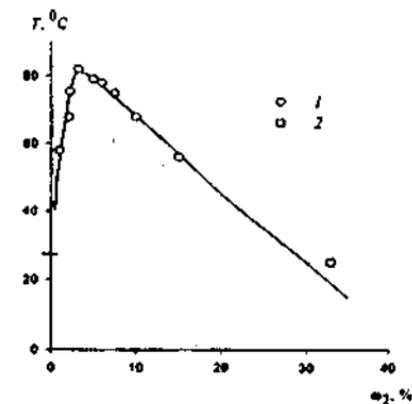


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы ПВХ-ДМФ: 1-кривая точек помутнения, 2-состав, отвечающий предельной степени набухания ПВХ в ДМФ по литературным данным.

различных низкомолекулярных добавок. Были исследованы композиции, содержащие 2,5%, 5%, 10% и 15% алкилоловотиогликолята, т.к. именно в этом диапазоне концентраций проявляется аномальное изменение энтальпии смешения. Зависимости величин  $T_g$  от содержания стабилизаторов в композиции полученные методом диэлектрической спектроскопии приведены на рис. 5.

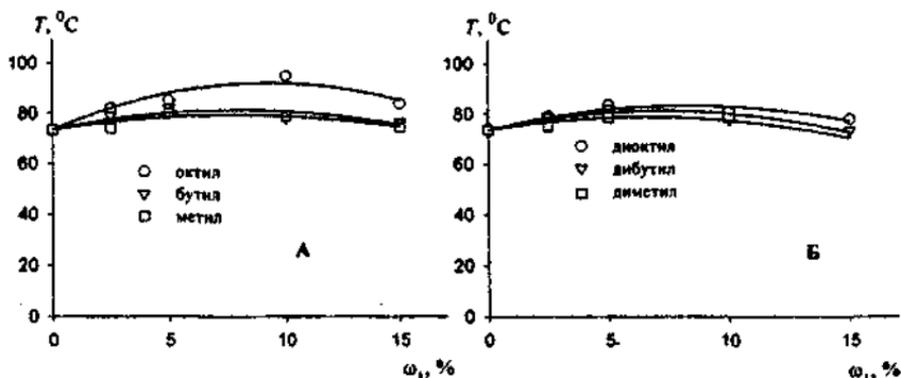


Рис. 5. Концентрационные зависимости  $T_g$  ПВХ композиций, содержащих: А - алкилоловотиогликоляты, Б - диалкилоловотиогликоляты.

Видно, что все зависимости имеют вид кривых с максимумом: первые порции стабилизатора приводят к возрастанию  $T_c$  по сравнению с чистым ПВХ. Максимум наблюдается при содержании стабилизатора  $7 \div 10\%$ . Дальнейшее увеличение содержания стабилизатора приводит к уменьшению температуры стеклования композиций. Как для серии алкилпроизводных, так и для диалкилпроизводных стабилизаторов  $T_c$  возрастает от метил- к октилпроизводным стабилизаторам.

Эти результаты хорошо согласуются с данными ДСК. Величины  $T_c$ , йолученные обоими методами, близки между собой. На кривых концентрационных зависимостях  $T_c$  оба метода зафиксировали максимумы. Такой вид концентрационной зависимости  $T_c$  обнаружен впервые. Известно, что введение низкомолекулярных жидкостей в матрицу полимера приводит к понижению температуры стеклования, в этом проявляется их пластифицирующее действие. Для систем ПВХ - алкилоловотиогликоляты наблюдается противоположный эффект, введение этих веществ в ПВХ в количестве до  $10\%$  не приводит к пластификации полимера, а наоборот, полимер дополнительно стеклется, что проявляется в повышении  $T_c$ .

Используя данные диэлектрической релаксации, была проведена оценка времени дипольно-сегментальной релаксации ( $\tau$ ), характеризующей подвижность цепей ПВХ в изученных композициях при  $80^\circ\text{C}$ . Полученные значения времени релаксации представлены в табл. 5.

Табл. 5.

Время релаксации сегментальной подвижности ПВХ и композиций при  $80^\circ\text{C}$ .

Образец	$\tau$ , мсек
ПВХ	1,0
ПВХ/5%октилSn(ЭГГГ)з	23,4
ПВХ/5%бутилSn(ЭГГГ)з	12,1
ПВХ/5%метилSn(ЭГГГ)з	7,2
ПВХ/5%диоктилSn(ЭГГГ),	8,1
ПВХ/5%дибутилSn(ЭГГГ),	9,9
ПВХ/5%диметилSn(ЭГГГ),	2,9

Из табл. 5 видно, что время релаксации для композиций ПВХ-стабилизатор намного выше, чем для чистого ПВХ. Значения  $\tau$  выше для моноалкилпроизводных, чем для диалкилпроизводных и в обеих сериях выше для октил-, чем для метилпроизводных. Данная закономерность полностью соответствует полученной для  $T_c$ .

Полученные данные, свидетельствуют о том, что стеклообразная структура ПВХ при введении ООС изменяется аномальным образом. В присутствии алкилоловотиогликолятов стеклообразная структура ПВХ не релаксирует, становясь более равновесной, а наоборот, неравновесность стеклообразного состояния усиливается. Этот вывод подтверждается данными

термодинамики смешения алкилоловотиогликолятов с ПВХ, представленными в главе 3. В этих системах не происходит разрушения стеклообразной структуры, сопровождаемое выделением тепла. Наблюдаемое эндотермическое смешение, по-видимому, связано с противоположным процессом дополнительного стеклования ПВХ композиций.

*Пятая глава* посвящена изучению изменения параметров стеклообразной структуры ПВХ и межмолекулярного взаимодействия в системах, содержащих алкилоловотиогликоляты, диалкилфталаты, а также в композициях ПВХ-трикрезилфосфат и ПВХ-пентахлордифенил.

Усиление неравновесности стеклообразной структуры ПВХ при введении стабилизаторов должно приводить к изменению параметров стеклообразной структуры ПВХ: доли метастабильных вакансий  $\varphi_v^0$  и энергии когезии  $\epsilon_{22}$ . Для их оценки был разработан новый подход, состоящий в изучении термодинамики взаимодействия в квазибинарных системах: (ПВХ-стабилизатор)-растворитель. В основе этого подхода лежит то, что композицию ПВХ-стабилизатор рассматривали как индивидуальный полимерный компонент, для которого экспериментально измеряли  $\Delta H_{\text{разб}}$  растворов в циклогексаноне.

Энтальпия разбавления стеклообразного полимера растворителем может быть представлена, аналогично энтальпии смешения, в виде суммы двух вкладов:

$$\Delta H_{\text{разб}} = \Delta H_{\text{вз. разб}} + \Delta H_{\text{ст. разб}} = \chi RT\varphi_2 + \varphi_v^0 \epsilon_{22} \varphi_2^{(x-1)}. \quad (2)$$

На рисунке 6 представлена концентрационная зависимость энтальпии разбавления модельного стеклообразного полимера, рассчитанная по уравнению (2), и составляющие ее вклады, обусловленные стеклообразной структурой полимера и взаимодействием компонентов. На рисунке 7 представлены концентрационные зависимости энтальпии разбавления в циклогексаноне ПВХ-композиций, содержащих 2,5%, 5%, 10% и 15% октил-Sn-тиогликолята при 25°C. Аналогичные данные были получены для композиций, содержащих все стабилизаторы. Из рис. 7 видно, что кривые имеют вид, аналогичный кривым разбавления стеклообразного полимера, и их положение зависит от содержания стабилизатора в композиции.

На основании экспериментальных концентрационных зависимостей энтальпии разбавления в квазибинарных системах методом аппроксимации были рассчитаны значения параметров стеклообразной структуры  $\varphi_v^0$ ,  $\epsilon_{22}$  и взаимодействия  $\chi$ . Значения  $\varphi_v^0$ ,  $\epsilon_{22}$ , являются параметрами стеклообразной структуры ПВХ-композиции, содержащей алкилоловотиогликолят. Параметр взаимодействия  $\chi$  характеризует взаимодействие в трехкомпонентной системе

(ПВХ-стабилизатор)-растворитель и может быть представлен как комбинация бинарных параметров взаимодействия по уравнению 3.

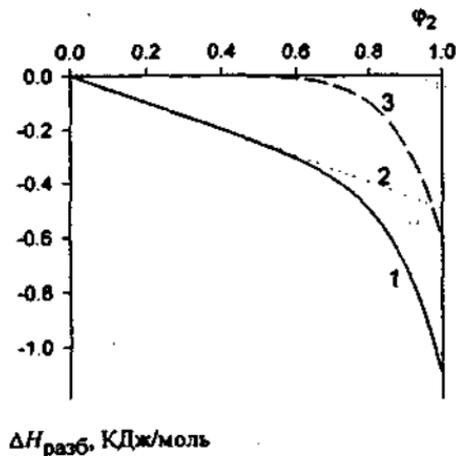


Рис.6. Модельная концентрационная зависимость интегральной энтальпии разбавления (1) стеклообразного полимера и составляющие ее вклады: взаимодействия (2) и стеклообразной структуры (3) полимера.

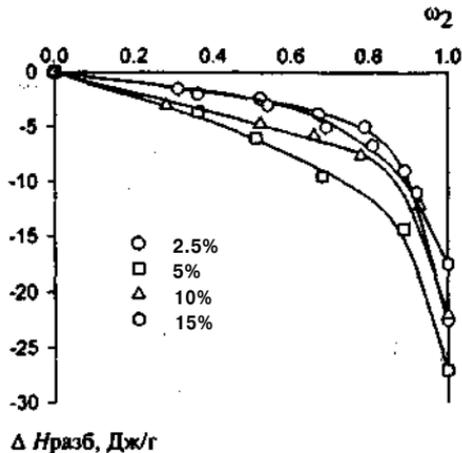


Рис.7. Концентрационные зависимости энтальпии разбавления ПВХ композиций, содержащих различные количества диоктилолотовиогликолята при 25°С.

$$\chi = (1-x_1)\chi_{12} + x_1\chi_{13} - x_1(1-x_1)\chi_{23} \quad (3)$$

где  $x_1$  - содержание добавки в композиции,  $\chi_{12}$  - параметр взаимодействия ПВХ с растворителем,  $\chi_{13}$  - параметр взаимодействия добавки с растворителем,  $\chi_{23}$  - параметр взаимодействия ПВХ с добавкой в композиции.

На рис. 8 представлены рассчитанные значения доли метастабильных вакансий для композиций ПВХ/алкилолотовиогликоляты. Видно, что при увеличении содержания стабилизатора в композиции доля метастабильных вакансий уменьшается, что приводит к уменьшению вклада стеклообразной структуры в энтальпию разбавления. Значения  $\phi_0^v$  для стабилизированных композиций, полученные в результате аппроксимации, удовлетворительно описываются теоретической кривой, рассчитанной в соответствии с полуэмпирической моделью раствора стеклообразного полимера.

На рис. 9 приведены типичные зависимости энергии когезии  $\epsilon_{22}$  от содержания стабилизатора для композиции ПВХ-алкил-Sn-тиогликоляты. Энергия когезии для композиций ПВХ принимает более отрицательные значения, чем для индивидуального полимера, при этом концентрационные зависимости энергии когезии имеют вид кривых с насыщением. Это означает, что цепи полимера в присутствии стабилизаторов сильнее взаимодействуют друг с другом. Значения энергии когезии цепей ПВХ возрастают по абсолютной величине с ростом длины алкильного радикала в обеих сериях

стабилизаторов. Как следует из формулы (2) увеличение энергии когезии приводит к увеличению вклада стеклообразности в энтальпию разбавления.



Рис. 8 Концентрационная зависимость доли метастабильных вакансий в стеклообразной структуре ПВХ при 25°С от содержания моно- и диалкилоловотиогликолятов.

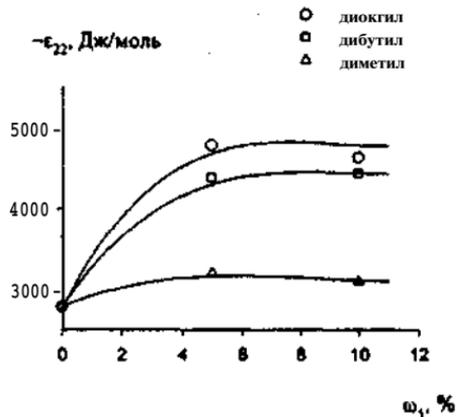


Рис. 9. Концентрационные зависимости энергии когезии макромолекул ПВХ в присутствии диалкилоловотиогликолятов при 25°С.

Для того, чтобы учесть изменение энергии когезии, известная модель раствора стеклообразного полимера была модифицирована с использованием метода Тагер-Домбек. В результате было получено уравнение для энтальпии смешения:

$$\Delta H^m = \chi RT \varphi_1 \varphi_2 + \varepsilon_{22}^0 \varphi_1^0 \varphi_2^0 - \varepsilon_{22} \varphi_1^0 \varphi_2^0 (\varphi_2^{-1}) \quad (4)$$

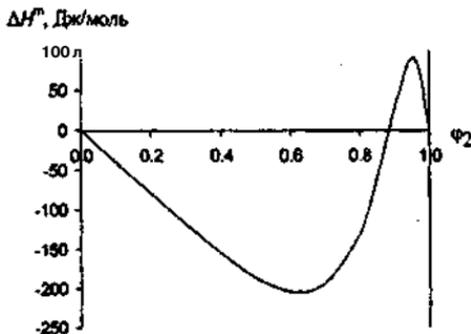


Рис. 10. Модельная концентрационная зависимость энтальпии смешения.

где  $\Phi_{22}^0$  - энергия когезии исходного полимера (ПВХ),  $\varepsilon_{22}$  - энергия когезии композиций полимера с добавкой, которая зависит от содержания добавки в композиции. При условии, что  $\chi=0$  и энергия когезии композиций описывается экспериментально полученной концентрационной зависимостью для композиции ПВХ-октил-Sn-тиогликолят, была рассчитана модельная концентрационная зависимость энтальпии смешения, приведенная на рисунке 10.

Видно, что зависимость имеет вид, аналогичный полученному экспериментально для стабилизированных композиций (рис.2Б). Результаты показывают, что термодинамическая модель смещения стеклообразного полимера с растворителем может быть использована для композиций ПВХ-алкил-Sn-тиогликоляты при условии, что параметр  $\epsilon_{22}$  не является константой, а зависит от содержания добавки в композиции.

Рассчитанные из экспериментальных данных значения параметров взаимодействия в трехкомпонентных системах были использованы для расчета бинарных параметров взаимодействия по уравнению (3). Для всех композиций, содержащих 2,5% стабилизатора, параметр бинарного взаимодействия принимает большие отрицательные значения, что характерно для растворов с сильным донорно-акцепторным взаимодействием между компонентами. При 5% содержании стабилизатора во всех композициях параметр  $\chi_{23}$  принимает большие положительные значения. Положительные значения параметра взаимодействия уменьшаются при дальнейшем увеличении содержания стабилизатора в композиции. Такой необычный вид с резким изменением знака  $\chi_{23}$  свидетельствует о сложном механизме взаимодействия ПВХ с актилоловотиогликолятами и о влиянии на этот механизм природы стабилизатора.

По-видимому, малые количества стабилизатора (2,5%) сильно взаимодействуют с макромолекулами полимера. Возможности такого взаимодействия обусловлены химическим строением молекул стабилизаторов: в их молекулах есть как электронно-акцепторные, так и электронно-донорные группировки, имеются полярные группировки, способные к электростатическим взаимодействиям с диполями полимера. По-видимому, образование всех этих связей обуславливает отрицательное значение параметра взаимодействия в области малых концентраций.

Молекулы оловоорганических стабилизаторов являются полифункциональными и способны связывать между собой несколько цепей ПВХ, образуя тем самым узлы пространственной сетки и структурируя систему. Это сопровождается возрастанием эффективной энергии когезии системы, т.е. цепи полимера начинают сильнее взаимодействовать друг с другом в присутствии стабилизатора, чем в индивидуальном полимере. Увеличение энергии когезии, при содержании добавки свыше 2,5% приводит к ухудшению взаимодействия со следующими порциями стабилизаторов, что проявляется в положительных значениях  $\chi_{23}$ .

Таким образом, на основании изучения энтальпии разбавления в квазибинарных системах установлено, что причиной аномального поведения энтальпии смещения в ПВХ композиции является сильное взаимодействие полимера с полифункциональной добавкой, которое приводит к образованию в структуре полимера дополнительных узлов сетки зацеплений, что

проявляется в возрастании энергии когезии цепей полимера и усилению метастабильности его стеклообразного состояния.

Изменение стеклообразной структуры полимера в присутствии низкомолекулярных добавок должно влиять на механические свойства систем. Для поливинилхлорида известно явление антипластификации, проявляющееся в экстремальном увеличении механической прочности систем при росте концентрации вводимого низкомолекулярного компонента. Мы предположили, что обнаруженное аномальное термодинамическое поведение ПВХ-композиций (рис. 2б) должно быть связано с явлением антипластификации. Для проверки предположения, были исследованы термодинамические характеристики систем, для которых явление антипластификации описано в литературе.

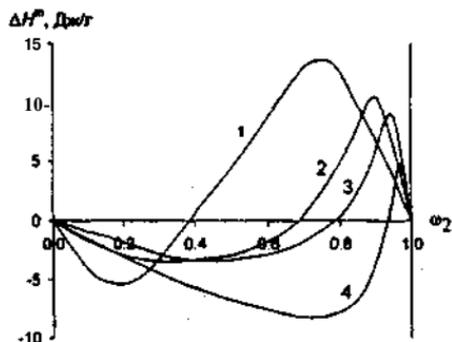


Рис. 11. Концентрационные зависимости энтальпии смешения в композициях ПВХ/ПХДФ(1), ПВХ/ТКФ(2), ПВХ/октилолловитиогликолят (3), ПВХ/ДНФ (4).

На рис. 11 приведены концентрационные зависимости энтальпии смешения, полученные для композиций ПВХ-ПХДФ (кривая 1), ПВХ-трикрезилфосфат (кривая 2), ПВХ диоктилолловитиогликолят (кривая 3), и для системы ПВХ-ДНФ (кривая 4). Последняя система была детально проанализирована в области концентраций до 10%, где по литературным данным для нее обнаружено явление антипластификации. Из рис.11 видно, что для всех систем наблюдается аномальное изменение энтальпии смешения, проявляющееся в положительных значениях энтальпий смешения. Это означает,

что во всех этих системах при введении низкомолекулярной жидкости не происходит разрушение стеклообразной структуры, сопровождаемое выделением тепла. Для этих систем были проанализированы значения параметров стеклообразной структуры и межмолекулярного взаимодействия, с использованием разработанного подхода изучения энтальпий разбавления квазибинарных систем.

В табл. 6 приведены параметры стеклообразной структуры и взаимодействия для стабилизированных и пластифицированных композиций содержащих 10% добавки.

Параметры взаимодействия и стеклообразной структуры.

Система	$\Phi_v^0$	$\epsilon_{22}$ , Дж/моль	$\chi_{23}$
ПВХ (SE650)	0,14	-2780	-
ПВХ-ТКФ	0,06	-8130	0,5
ПВХ-ПХДФ	0,04	-10690	0,7
ПВХ-октилSn(ЭГГ) <sub>3</sub>	0,06	-4050	0,6
ПВХ-диоктилSn(ЭГГ) <sub>2</sub>	0,06	-4350	0,6
ПВХ-ДНФ	0,12	-2780	-0,1

Из табл.6 следует, что доля метастабильных вакансий во всех композициях меньше, чем у исходного поливинилхлорида, а энергия когезии цепей полимера во всех системах увеличивается. Возрастание энергии когезии для композиций, содержащих "антипластификаторы" (ПВХ-ТКФ, ПВХ-ПХДФ) проявляется в большей степени, чем для остальных систем. Это приводит к превалирующему значению энергии когезии в балансе межмолекулярных сил и положительному значению параметра взаимодействия. Рост энергии когезии отражает усиление неравновесности стеклообразной структуры полимера при введении этих добавок. Исключением является система ПВХ-ДНФ, где значение энергии когезии композиции, содержащей 10% пластификатора, равно значению энергии когезии исходного полимера.

В результате для композиций, в которых ранее было обнаружено явление антипластификации (ПВХ-диалкилфталаты, ПВХ-ТКФ и ПВХ-ПХДФ), наблюдается аномальное поведение энтальпии смешения. Оценка механических свойства ПВХ композиций, содержащих оловоорганические стабилизаторы была проведена методом атомно-силовой микроскопии. Показано, что для композиции, содержащей 2,5% октиоловотиогликолята относительные значения микротвердости возрастают по сравнению с исходной пленкой ПВХ и возникают области неоднородности, что свидетельствует о появлении механических напряжений в образце. Это может быть обусловлено проявлением антипластификационного эффекта в этих композициях.

## ВЫВОДЫ

1. Методами калориметрии, диэлектрической спектроскопии и атомно-силовой микроскопии систематически исследованы термодинамика межмолекулярных взаимодействий и особенности метастабильной стеклообразной структуры бинарных композиций ПВХ, которые включали гомологические ряды 7 сложных эфиров фталевой кислоты, 6 оловоорганических соединений (алкилоловотиогликоляты), трикрезилфосфат и пентахордифенил.

2. Для композиций ПВХ с фталатными пластификаторами проведено разделение вкладов в энтальпию смешения, обусловленных межмолекулярным взаимодействием компонентов смеси и стеклообразной структурой полимера. Показано, что в ряду от диметил-о-фталата к дитридецил-о-фталату вклад межмолекулярного взаимодействия закономерно увеличивается, что согласуется с фазовым поведением этих систем. Вклад метастабильности стеклообразного состояния ПВХ в энтальпию смешения уменьшается по мере увеличения длины углеводородного радикала молекулы диалкилфталата.
3. Показано, что концентрационные зависимости энтальпии смешения в композициях ПВХ-алкилоловотиогликоляты имеют аномальный вид, ранее не описанный в литературе: наблюдаются положительные значения энтальпии смешения в области большого содержания полимера, и отрицательные значения энтальпии смешения в области разбавленных растворов ПВХ. Концентрационный диапазон аномального изменения энтальпии смешения зависит от природы вводимого низкомолекулярного компонента.
4. Методом диэлектрической спектроскопии и ДСК показано, что в ПВХ композициях в области малого содержания оловоорганических стабилизаторов увеличивается метастабильность полимера, что проявляется в повышении температуры стеклования и увеличении времени релаксации сегментальной подвижности макроцепей полимера.
5. По данным изучения энтальпии разбавления ПВХ композиций циклогесаноном установлено, что причиной аномального изменения энтальпии смешения является сильное взаимодействие полифункционального низкомолекулярного вещества с полимером, которое приводит к образованию дополнительных узлов сетки зацеплений, что проявляется в увеличении энергии когезии полимера и усилении метастабильности стеклообразного состояния ПВХ.
6. Впервые экспериментально показано, что в композициях ПВХ, в которых проявляется антипластификационный эффект, наблюдается аномальное изменение энтальпии смешения и увеличение энергии когезии полимера под влиянием полифункционального низкомолекулярного вещества, способного к сильным межмолекулярным взаимодействиям с полимером, это приводит к дополнительному "застекловыванию" полимерных композиций. В этом и состоит термодинамическое проявление антипластификационного эффекта в ПВХ композициях.

**Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:**

1. Сафронов А.П., Сомова Т.В. Энтальпии смешения поливинилхлорида с фталатными пластификаторами. // Высокомолек. соед. 2002. Т.44. А. №11. с.2014-2022.
2. Safronov A., Somova T., Suvorova A., Fisch M.H., Stewen U., Bacaloglu R., Dooley T. Mechanism of Organotin Stabilization of Poly(vinyl Chloride). 6: compatibility of Organotin Stabilizers With PVC. // J.Vinyl Additive Tehnol. 2002. - в печати.
3. Safronov A., Somova T., Fisch M.H., Stewen U., Bacaloglu R., Dooley T. Mechanism of Organotin Stabilization of Poly(vinyl Chloride). Compatibility of Organotin Stabilizers With PVC. // Abstr. Vinyltech 2002 "Compounding Polyvinyl Chloride in the 21<sup>st</sup> Century: Raw Materials Technology - Current Status & Future Trends." Chicago, Sept.30-Oct.2,2002.
4. Safronov A., Terziyan T., Bacaloglu R., Fisch M.H., Frenkel P. Mechanism of Organotin Stabilization of Poly(vinyl Chloride). Parameters of Glassy Nanostructure of PVC Compositon with Organotin Stsbilizers. // Abstr. Vinyltech 2003, Huron OH, Oct. 27-29,2002.
5. Сомова Т.В. Взаимосвязь термодинамических параметров взаимодействия компонентов и стабильности свойств пластифицированных композиций на основе поливинилхлорида. Тезисы докладов международной научно-практической конференции молодых ученых по прикладным вопросам химии "Казахстанские химические дни", Алматы, 20-21 апреля 2000, с. 105.
6. Сомова Т.В., Сафронов А.П., Лирова Б.И., Лютикова Е.А Взаимодействие и миграционные процессы в ПВХ композициях на основе индивидуальных и смесевых пластификаторов. Тезисы докладов Всероссийского научного молодежного симпозиума "Безопасность биосферы - 2000", Екатеринбург, 10-12 октября 2000, с. 33.
7. Лирова Б.И., Лютикова Е.А., Мельник А.И., Сафронов А.П., Сомова Т.В. Пыжьянова Л.Г Миграционные процессы в пластифицированных композициях на основе поливинилхлорида. Тезисы докладов IX конференции "Деструкция и стабилизация полимеров", Москва, 16-20 апреля 2001, с 109.
8. Сомова Т.В., Сафронов А.П. Энтальпии смешения поливинилхлорида с низкомолекулярными жидкостями. Тезисы докладов конференции "Молодые ученые волго-уральского региона на рубеже веков", Уфа, 16-18 октября 2001, с. 19.
9. Сомова Т.В., Сафронов А.П./Гуворова А.И. Структурная модификация поливинилхлорида алкилолотовиогликолятами. Тезисы докладов V молодежной научной школы-конференции по органической химии. Екатеринбург, 2-6 мая 2001, с.419

- Ю.Сомова Т.В., Сафронов А.П. Энтальпии смешения и взаимодействия в системах на основе пластифицированного поливинилхлорида. Тезисы докладов VIII Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах", Иваново, 8-11 октября 2001, с. 268.
- 11.Сомова Т.В. Сафронов А.П. Суворова А.И. Диэлектрические свойства систем на основе поливинилхлорида с добавками алкилоловатиогликолятов Тезисы докладов XII всероссийской студенческой научной конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной химии", Екатеринбург, 23-26 апреля 2002, с. 296.
- 12.Терзиян Т.В., Сафронов А.П. Термодинамическое проявление антипластификационного эффекта в композициях ПВХ/алкил-Sn-тиогликоляты. Тезисы докладов XIII всероссийской студенческой научной конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной химии", Екатеринбург, 22-25 апреля 2003, с. 400.