

615.546
140 G

UNIVERSITATEA „POLITEHNICA“ TIMISOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALA
SI INGINERIA MEDIULUI

TEZA DE DOCTORAT ING. TIBERIU VILICS

Contribuții la elucidarea mecanismului
interacțiunii poli(clorură de vinil) - plastifiant
prin studiul tranzițiilor α și β ale
poli(clorurii de vinil) plastificate

CONDUCATOR STIINTIFIC:
PROF.DR.ING. IONEL MANOVICIU

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA „POLITEHNICA“
TIMIȘOARA

1995

CUPRINS

PARTEA I

Capitolul I. Noțiuni teoretice fundamentale	1
I.1. Introducere	1
I.2. Morfologia PVC	3
I.3. Natura cristalinității în PVC	4
I.4. Cristalinitatea în PVC plastifiat	5
Capitolul II. Tranziții termodinamice	7
II.1. Definiții, clasificare, noțiuni generale	7
II.2. Tranziția vitroasă	9
II.2.1. Introducere	9
II.2.2. Estimarea temperaturii de vitrifiere a polimerilor prin metode analitice	10
II.2.3. Temperatura de vitrifiere a amestecurilor binare compatibile	12
II.2.3.1. Particularitatea amestecurilor PVC-plastifiant	13
II.2.3.2. Modele destinate amestecurilor ideale sau regulate	14
II.2.3.2.1. Modelul Gordon-Taylor	14
II.2.3.2.2. Regulile Simha-Boyer	14
II.2.3.2.3. Modelul Fox	15
II.2.3.2.4. Modelul Kelley-Bueche	15
II.2.3.2.5. Modelul Gibbs-DiMarzio	16
II.2.3.2.6. Modelul Chow	18
II.2.3.2.7. Modelul Gordon-Rouse-Gibbs-Risen	19
II.2.3.2.8. Modelul Couchman-Karasz	19
II.2.3.2.9. Corelarea modelelor continue cu datele experimentale	22
II.2.3.2.10. Normalizarea ecuației Couchman	23
II.2.3.2.11. Modelele Righetti	24
II.2.3.3. Modele destinate amestecurilor reale	24
II.2.3.3.1. Modelul Braun-Kovacs	24
II.2.3.3.2. Modelul Jenckel-Heusch	25
II.2.3.3.3. Modelul Kwei	26
II.2.3.3.4. Modelul Brekner-Schneider	26
II.2.3.3.5. Modelul DiMarzio	30
II.3. Tranziția β	31
II.3.1. Caracterizarea tranziției β	31
II.3.2. Antiplastifierea	33
II.3.2.1. Creșterea cristalinității PVC ușor plastifiat	33
II.3.2.2. Ocuparea volumului liber al PVC de către plastifiant	34
II.3.2.3. Suprimarea tranziției β a PVC	35
II.3.2.4. Interacțiunea PVC-plastifiant	36

PARTEA A II-A	
Capitolul III. Studiul dependenței $T_g=f(\text{compoziție})$ pentru amestecuri PVC-plastifiant utilizând metoda DSC și ecuația Brekner-Schneider	38
III.1. Introducere	38
III.2. Programul experimental	39
III.3. Prelucrarea rezultatelor experimentale	64
III.4. Discuția rezultatelor experimentale	99
III.4.1. Clasificarea plastifianților utilizați pe criterii de structură și polaritate	99
III.4.2. Caracterizarea cusp-ului experimental	100
III.4.3. Studiul analitic al dependențelor $T_g=f(\text{compoziție})$	101
III.4.3.1. Domeniul de concentrație ($PVC_{pur}-w_{2c}$)	101
III.4.3.2. Domeniul de concentrație ($w_{2c}-P_{pur}$)	104
III.4.3.3. Interpretarea corelată a valorilor constantelor	106
III.4.3.4. Corelarea constantelor cu criterii de compatibilitate	108
III.4.3.5. Corelarea constantelor cu criterii de eficiență	109
III.4.3.6. Concluzii	113
Capitolul IV. Variația unor proprietăți fizico-mecanice ale PVC plastifiat cu compoziția amestecului	114
Capitolul V. Studiul capacității de antiplastifiere prin analiză termică dinamic-mecanică	126
V.1. Introducere	126
V.2. Programul experimental	126
V.3. Discuția rezultatelor experimentale	158
V.4. Concluzii	164
Capitolul VI. Concluzii finale	165
Bibliografie	168

PARTEA I

CAPITOLUL I. NOTIUNI TEORETICE FUNDAMENTALE

I.1. INTRODUCERE

Policlorura de vinil (PVC) se prelucurează ca atare sau în amestec cu plastifianți, materiale de umplură și alți aditivi /1/. Capacitatea PVC de a îngloba cantități mari de plastifianți, schimbându-și în mod spectaculos proprietățile fizico-mecanice, este cu totul remarcabilă. Deși au trecut zeci de ani de la brevetarea primului plastifiant pentru PVC /2/, iar din punct de vedere tehnologic plastifierea este un procedeu bine stăpânit, mecanismul procesului nu este nici astăzi complet elucidat /3/. Teoriile propuse inițial pe baza metodelor fizico-chimice tradiționale de investigare - teoria lubrifierii și teoria gelului - au astăzi doar valoare istorică /4/. Metodele experimentale moderne și cele de analiză spectroscopică, optică, analiza termică și dielectrică, împreună cu aparatura mult mai performantă, pătrund tot mai mult în intimitatea procesului. Probabil că într-un viitor nu prea îndepărtat vom afla cât este de aproape de realitate o simulare computerizată ca cea din figura 1, în care sunt reprezentate două molecule de PVC de câte 60 de meri fiecare, și două molecule de di-2-etilhexil-ftalat.

Modul în care structura plastifiantului influențează proprietățile PVC plastifiat a preocupat de asemenea continuu atât pe cercetători cât și pe prelucrătorii de PVC. Aceștia din urmă au pus la punct metodele de determinare a proprietăților fizico-mecanice - modulul de elasticitate, rezistența la întindere, alungirea la rupere - ale PVC plastifiat /5-7/. Tot din necesități tehnologice au fost studiate comportarea la temperatură scăzută a dispersiilor și soluțiilor de PVC în plastifiant /8-15/. Cercetătorilor le-a revenit misiunea de a argumenta științific rezultatele experimentale și de a formula criteriile teoretice de caracterizare a acțiunii plastifiantilor.

În primul rând a fost stabilit rolul tipurilor de catene (alifatică - nepolară și aromatică - polarizabilă) precum și cel al funcțiunilor organice (halogen, hidroxil, carbonil, grupări esterice) din molecula plastifiantului /16-23/. A fost apoi cuantificată contribuția părților polare și nepolare ale moleculei plastifiantului /24,25/. Ceva mai târziu a fost propusă cuantificarea contribuției grupelor polarizabile /26-28/ și de asemenea analiza distribuției densității electronice în molecula plastifiantului /29/.

Concomitent cu considerentele pur teoretice enumerate mai sus au fost adoptate criteriile teoretice și experimentale de evaluare a principalelor proprietăți reclamate unui plastifiant: compatibilitate cu PVC, eficiență și permanență în produsul finit. Astfel au fost introduse criteriile de compatibilitate: presiunea internă, densitatea de energie coezivă, parametrul de solubilitate, parametrul de interacțiune, constanta dielectrică, /30-38/, criteriile de eficiență: temperatura de vitrifiere, duritatea Shore, densitatea produsului finit /39,40/. Aceste criterii au fost utilizate la caracterizarea acțiunii plastifiantilor asupra PVC.

Ulterior s-a apelat și la metodele spectroscopice. Interacțiunea polimer-plastifiant și orientarea moleculei de plastifiant în matricea PVC sunt studiate mai ales prin spectroscopie IR, FTIR și RMN /41-44/.

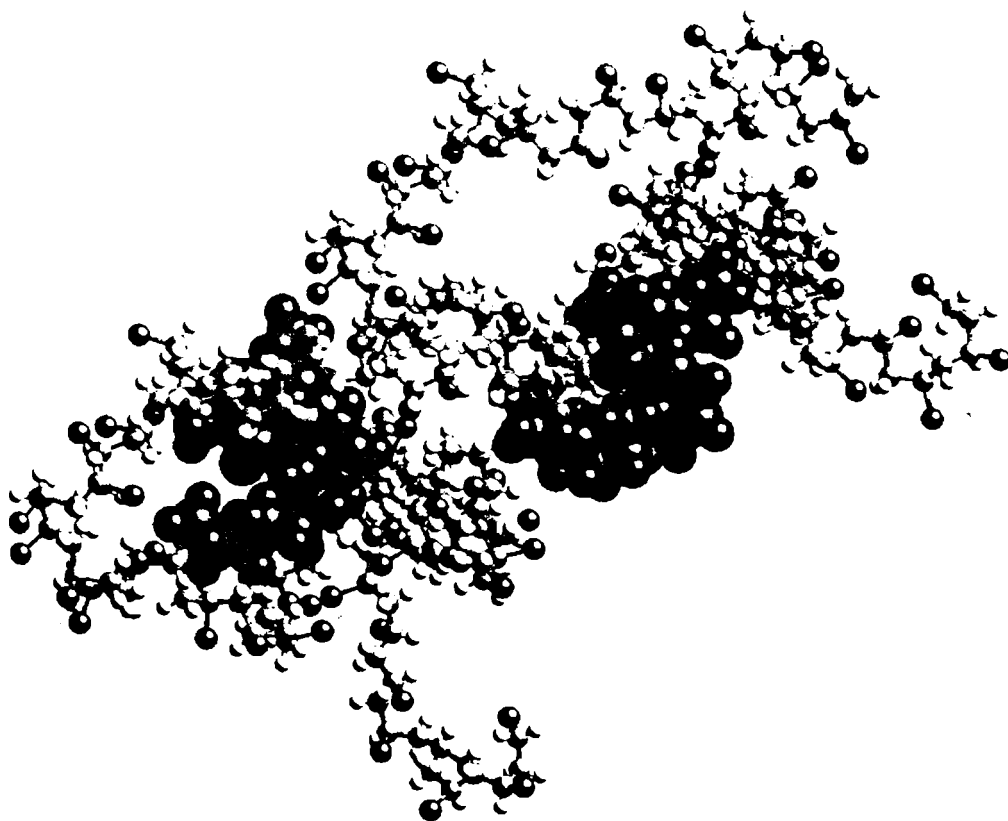


FIGURA 1. Modelare computerizată a localizării plastifiantului în PVC

Localizarea plastifiantului este studiată prin microscopie electronică /45/ și metode de difuzie de baleiaj (WAXS, SAXS, SANS, SALS) /46,47/.

Tranzițiile vitroasă (α) și subvitroase (β , γ etc.) sunt studiate prin metode refractometrice /48/, dilatometrice, calorimetrice /49/. Ele au fost de asemenea modelate /50/.

Prezenta lucrare abordează fenomenul plastifierii într-o manieră nouă. Sunt oferite date noi asupra interacțiunii PVC-plastifiant prin studiul experimental și analitic al tranzițiilor α (vitroasă) și β (prima tranziție subvitroasă) ale PVC plastifiat.

Scăderea temperaturii de vitrifiere a PVC de către plastifiant este o măsură calitativă și cantitativă a eficienței acestuia. Variația cu compoziția a temperaturii de vitrifiere a PVC plastifiat a fost studiată experimental mai ales prin DSC. Au fost de asemenea formulate ecuații care să descrie dependențele $T_g=f(\text{compoziție})$. Ecuațiile cu caracter predictiv corelează însă nesatisfăcător datele experimentale, iar cele cu caracter reproductiv (cu unul sau mai mulți parametri) au fost utilizate doar cu titlu de verificare în cazul câtorva plastifianți standard.

Față de realizările în domeniu descrise mai sus această lucrare prezintă două contribuții originale: utilizând în premieră o virială de ordinul III cu doi parametri în studiul dependențelor $T_g=f(\text{compoziția amestecului PVC-plastifiant})$ se realizează o analiză a efectelor energetic și entropic ale interacțiunii PVC-plastifiant pe o serie de 11 plastifianți cu structuri diferite, clasificați după criterii cu un grad diferit de generalitate.

Cauzele și mecanismul tranziției β a PVC plastifiat nu sunt nici ele pe deplin elucidate. Potrivit concepției cu cei mai mulți adepți, eficiența în plastifiere este inversă capacității de antiplastifiere /51/.

Ipoteza formulată mai sus este verificată în această lucrare prin utilizarea unor plastifianți cu structuri noi, a căror proprietăți plastifiante sunt deduse din criteriile uzuale de compatibilitate și eficiență și din rezultatele experimentale asupra tranziției α .

Final, din combinarea concluziilor deduse pe baza celor două metode experimentale utilizate se propune un model dinamic de interacțiune PVC-plastifiant funcție de tipul și cantitatea plastifiantului.

I.2. MORFOLOGIA PVC

Policlorura de vinil se obține practic prin procedeele de polimerizare în masă, suspensie și emulsie /52/. Modul de formare a granulelor în primele două procedee prezintă unele deosebiri, dar și asemănări care fac posibilă descrierea lor comună /52/. La PVC emulsie situația este diferită.

Granulele de PVC masă și suspensie sunt sfere neregulate cu diametrul de 50 - 300 μm , care conțin particule primare - globule - cu diametrul de 0,2 - 2 μm . Globulele sunt lejer împachetate, astfel în interiorul granulei se formează o rețea de pori și canale. Acestea ajung până la suprafața rugoasă a granulei de PVC masă care nu are o membrană externă. Granula de PVC suspensie prezintă o membrană exterioară groasă de aprox. 0,2 μm , de aceea suprafața ei este netedă, dar mai puțin regulată. Globulele se formează în timpul polimerizării. Datorită insolubilității polimerului în monomer, moleculele cu un grad de oligomerizare $n=20-40$ precipită

în picătura de monomer formând așa-numitele microdomenii, germeni sau noduli cu diametrul de 10 nm /53,54/. Porțiunea inițială a acestor microdomenii cu lungimea de 5-10 unități monomere formate în condiții de aglomerare spațială și viscozitate minime, prezintă maximum de ordonare. Creșterea macromoleculii continuă pe microdomeniu prin aglomerare, agregare, sau depunerea altor macromolecule până la dimensiunile finale ale globulei. Membrana granulei de PVC suspensie se formează prin depunerea macromoleculilor formate prin polimerizarea în emulsie pe picătura de monomer.

Printr-un mecanism asemănător se formează particulele globulare primare cu diametre de 0,05-1 μm la polimerizarea în emulsie. Particulele secundare - finale - cu diametrul de 1-100 μm se formează prin aglomerarea particulelor primare în timpul uscării /55/.

I.3. NATURA CRISTALINITATII IN PVC

PVC este un polimer care prezintă o cristalinitate atipică /56/. Polimerului tehnic i se atribuie o cristalinitate de 5-30% /52/. Domeniul larg de variație a gradului de cristalinitate este explicat prin aceea că în afara zonelor amorf caracterizate prin absența ordinii la distanță (dezordine statică - ghem statistic) și a zonelor pur cristaline - cristalitele - au fost detectate atât în topitură cât și în starea vitrosă domenii de ordonare pe distanță scurtă asemănătoare cristalelor lichide. Aceste domenii de ordine intermediară sunt atribuite aranjării lanțurilor libere (free chain arrangement) /57/, împachetării de tip nematic a macromoleculilor noncristaline /58/, respectiv unor entități mezomorfe /59/.

Cristalitele au dimensiuni de 2-6 nm /60/. Ele sunt localizate în noduli, unde alternează cu zone amorf. Cristalitele rezultă prin oligomerizarea primelor 5-10 unități monomere. La grade mai mari de polimerizare ordonarea inițială nu se menține și se formează substanța amorfă. Dimensiunea medie a nodulilor este de 22-24 nm /61/; ea depinde de numărul și mărimea zonelor cristaline - lamelare - precum și de dimensiunile zonelor amorf. În general nodulii conțin două zone cristaline lamelare cu grosimea de 2,1 nm și zone amorf cu grosimea de cca. 9 nm. Astfel, conținutul în fază cristalină a nodulilor este de cca. 20%.

Stabilirea modului de cristalizare a PVC este o preocupare mai veche /62/. Celula elementară este ortorombică cu dimensiunile: $a=1,06$ nm, $b=0,54$ nm și $c=0,51$ nm. Fiecare celulă conține două lanțuri aranjate într-o conformație sindiotactică planară. Ordonarea se dezvoltă preponderent pe direcția a asigurând împachetarea densă a atomilor de clor. Ordonarea pe direcția b este determinată de distanța $\text{CH}_2\text{-Cl}$ (0,39 nm). În direcția lanțului - c - ordonarea este cel mai mult deranjată. Deci, cristalitele, care au o formă lamelară plată /63-65/ cresc mai ales pe direcțiile a și b .

Potrivit celor mai multe concepții, cristalitele sunt formate din secvențe sindiotactice de 5-6 unități monomere /66/. Alți cercetători sunt de părere că lanțuri atât de scurte nu pot da naștere cristalitelor /67,68/, ci ar fi nevoie de lanțuri de 10-12 unități. Deoarece tacticitatea de 54-56% diade sindiotactice a PVC tehnic nu poate asigura secvențe sindiotactice atât de lungi s-a propus ipoteza formării unor lanțuri mixte prin intercalarea unor structuri izotactice între două secvențe sindiotactice.

I. 4. CRISTALINITATEA IN PVC PLASTIFIAT

Cristalinitatea a fost detectată mai întâi în PVC plastifiat și abia apoi în PVC pur /69/. Metode optice, mecanice sau termice au permis evidențierea cristalitelor chiar și în probe conținând 45% plastifiant. Cristalitelor li s-a atribuit rolul de punți de legătură în matricea amorfă /70-75/. Ele contribuie la constituirea gelului tridimensional cu proprietățile sale mecanice deosebite. Aceste prime observații au fost confirmate prin experimentări ulterioare.

Tabb și Koenig au arătat că plastifiantul nu solvatează regiunile cristaline ci doar segmentele de lanț din domeniul amorf formând complecși de tipul $C=O \cdots Cl-C$ /76/.

Hata și Tobolski au obținut curbe modul-temperatură în care modulul scade cu creșterea temperaturii. PVC plastifiat se comportă deci diferit de un cauciuc reticulat, fenomenul fiind explicat prin topirea cristalitelor /77/.

Acosta și colaboratorii au observat valori neașteptat de înalte ale modulului la probe de PVC cu cristalinitate diferită. În opinia lor plastifiantul îmbibă zonele intercristaline, dar într-un compound conținând 32 phr plastifiant acesta dizolvă și cristalite /78/. Shtarkman susține această părere. În experimentările sale, prin creșterea conținutului de plastifiant de la 0 la 60%, cristalinitatea scade de la 11% la 4%, fără ca dimensiunea medie a cristalitelor să se modifice. Aparent sunt dizolvate doar cristalitele mici /79/.

Multiple încercări au fost efectuate pentru măsurarea lungimii sau a masei moleculare a lanțului dintre cristalite /80-82/. Ele au demonstrat că densitatea aparentă a a reticulărilor (crosslinks) scade, iar masa moleculară și lungimea lanțului dintre cristalite cresc cu creșterea concentrației plastifiantului. Aceasta nu înseamnă neapărat că plastifiantul dizolvă o parte din cristalite. Se presupune că unele puncte de reticulare nu sunt cristalite ci simple încrucișări de lanțuri pe care plastifiantul le desface.

Ipoteza sistemului bifazic compus din cristalite cu rol de reticulare și substanță amorfă solvatată de plastifiant este de asemenea contestată de către unii cercetători. Măsurători SANS ar da pentru un sistem bifazic o cristalinitate de 32%, ceea ce pare exagerat. În consecință se presupune existența în fază amorfă a unor domenii cu un anumit grad de ordonare, posibil mezomorfe /83/.

Studii detaliate prin SAXS au fost întreprinse de către Geil și colaboratorii /45-47/. Ei au observat creșterea dimensiunilor microdomeniilor prin plastifiere și au concluzionat că plastifiantul îmbibă partea amorfă, nesolvatând cristalitele.

Cercetări mai recente diferențiază acțiunea plastifiantilor în funcție de compatibilitatea lor cu PVC /84/. La concentrații mici plastifiantul se localizează în zonele amorfe îndepărtate de cristalite. Cu creșterea concentrației plastifiantului, repartizarea sa în PVC depinde de compatibilitate. Plastifiantii puțin compatibili se vor aglomera în continuare în zonele amorfe îndepărtate, creând gradienti mari de concentrație și presiune în aceste zone. Doar la concentrații foarte mari (peste 60%) vor solvata și zonele de ordonare la distanță scurtă din apropierea cristalitelor. Cea mai mare parte a plastifiantului se separă însă. Dimpotrivă, plastifiantii compatibili vor solvata de timpuriu și zonele cvasiordonate din apropierea cristalitelor (începând de la 40% plastifiant), formând compounduri omogene.

Conform unei opinii larg răspândite ftalații sunt mai compatibili cu PVC decât esterii alifatici - de exemplu adipații și sebacații - adică au o capacitate mai mare de solvare a PVC /85/. De aceea, este surprinzătoare o informație foarte recentă potrivit căreia metodele dinamic-mecanice, microscopice (SEM) și optice (SALS) demonstrează capacitatea superioară de solvare a dibutil-sebacatului (DBS) față de di-izooctil-ftalat (DIOP) /86/.

CAPITOLUL II. TRANZITII TERMODINAMICE

II.1. DEFINITII, CLASIFICARE, NOTIUNI GENERALE

Tranzițiile de fază sunt fenomene de modificare a stării unui sistem la echilibru. În condiții izobare ele sunt determinate de modificarea temperaturii sistemului /87/. Ordinul tranziției este dat de ordinul derivatei energiei libere Gibbs care variază prin salt /88-90/.

În cazul tranziției de ordinul întâi, energia liberă ca funcție de parametrii de stare (V, P, T) este continuă, dar derivatele sale parțiale de ordinul întâi în raport cu acești parametri sunt discontinue:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_p = H \quad (1)$$

Similar, o tranziție de ordinul doi se caracterizează prin discontinuitatea derivatelor parțiale de ordinul doi ale energiei libere în raport cu parametrii de stare, dar prin continuitatea energiei libere și a derivatelor sale parțiale de ordinul întâi:

$$-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (2a)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\kappa V \quad (2b)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_p \right) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \quad (2c)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V \quad (2d)$$

Tranziția de ordinul doi presupune deci continuitatea mărimilor S, V și H, dar, concomitent, discontinuitatea capacității calorice C_p , a compresibilității κ și a coeficientului de dilatare α .

Identificarea tranzițiilor termodinamice de ordinul doi nu este simplă. Fenomene considerate inițial tranziții de ordinul doi - apariția feromagnetismului, feroelectricității sau supraconductivității - s-au dovedit a fi de fapt tranziții de tip ordine-dezordine /91/.

Natura tranziției vitroase este de asemenea controversată /92/. Fenomenologic, ea are natură cinetică, dar există și modificări ale mărimilor termodinamice. Este interesant că valoarea temperaturii de vitrifiere T_g depinde de durata experimentului, pe când variația capacității calorice este independentă de timp. Comportarea cvasi-discontinuuă a mărimilor C_p și α la T_g sugerează că, deși tranziția vitroasă este un fenomen cinetic în condiții experimentale obișnuite, ea este însoțită de o tranziție termodinamică.

Polimerii nu pot exista în stare gazoasă sau cristalină propriu-zisă. Un polimer nu poate fi niciodată complet cristalin și va conține întotdeauna un procent variabil de fază amorfă, fapt ce influențează puternic tranzițiile sale.

Astăzi se acceptă că fiecare tranziție a unui polimer este asociată cu o posibilitate de mișcare a macromoleculii. Răcind topitura unui polimer, el suferă câte o tranziție de fiecare dată când o posibilitate de mișcare a macromoleculii este eliminată, deoarece contracția termică a eliminat volumul liber în care mișcarea putea avea loc. Tranziția nu are loc instantaneu. Fenomenul de adoptare a noii poziții de echilibru de către segmentul de macromoleculă în mișcare se numește relaxare, iar timpul instaurării noii stări de echilibru se numește timp de relaxare. Boyer a clasificat tranzițiile unui polimer în patru grupe /93/:

- tranziția de topire/solidificare - are loc la temperatura T_t . La răcirea topiturii, ea semnifică cristalizarea, însoțită de scăderea drastică a volumului specific. Sub T_t macromoleculile întregi nu se mai pot mișca unele față de altele.

- tranziția sticloasă (vitroasă) - are loc la temperatura $T_g < T_t$. Natura ei este încă disputată. Unii cercetători o consideră o tranziție pur termodinamică de ordinul doi (de tip Ehrenfest), alții îi atribuie o natură cinetică. Este însă general acceptat că sub T_g mișcarea segmentală a macromoleculilor (segmente din catena principală conținând aprox. 50 atomi, sau agregate moleculare de cca. 50 unități cinetice) „îngheață”. Tranziția are loc în zonele amorfe ale polimerului, intensitatea ei fiind invers proporțională cu cristalinitatea acestuia. Dacă segmentele care se mișcă au dimensiuni comparabile cu zonele amorfe ale polimerului, se vorbește despre tranziție vitroasă împiedicată.

- tranziții intermediare - decurg la temperaturi cuprinse între T_g și T_t .

- tranziții sub T_g - sunt atribuite pierderii, prin răcire, a capacității de mișcare a unor segmente foarte scurte din catena principală sau grupelor laterale.

Nu există încă un sistem unic de notare a acestor tranziții. Se impune însă tot mai mult modul de notare cu litere ale alfabetului grecesc. Conform acestui mod se notează cu α tranziția vitroasă și cu T_α temperatura de vitrifiere, cu β prima tranziție sub tranziția vitroasă ș.a.m.d.

Un polimer 100% cristalin ar trebui să prezinte numai tranziția de ordinul întâi - topire/cristalizare - pe când un polimer complet amorf ar trebui să sufere numai tranziția vitroasă și pe cele subvitroase. Polimerii semicristalini vor prezenta toate tranzițiile, cu intensități influențate de gradul de cristalinitate. Sunt posibile chiar tranziții multiple. Apariția lor este explicată prin existența diferitelor tipuri de domenii amorfe - regiuni cu diverse constituții morfologice sau diverse distribuții ale conformațiilor sau chiar straturile limită dintre zonele cristaline și cele amorfe /94/.

În cazul polimerilor semicristalini tranzițiile α și β au importanță deosebită. Ele determină intervalele termice în care polimerul are anumite proprietăți fizico-mecanice și stabilesc astfel domeniile termic-mecanice de utilizare a polimerilor.

Relaxările se pun în evidență prin metode calorimetrice, dilatometrice, mecanice sau electrice. Mișcările corespunzătoare se pun în evidență prin spectroscopia RMN. Fluctuațiile de densitate datorate mișcărilor se identifică prin metode optice (SAXS) /87/. Când relaxările monitorizate prin metode diferite urmează aceleași legi și dau rezultate apropiate se poate presupune că ele se datorează acelorași mișcări ale macromoleculor /95/. Astfel, relaxarea izobară entalpică și cea volumică ale polimerilor cristalini au, în general, aceeași cauză. Temperaturile de vitrifiere calorimetrică T_K și dilatometrică T_D au valori apropiate. Prin creșterea presiunii în intervalul 0,1 - 100 MPa, T_K nu se modifică, în schimb T_D scade cu aprox. 40K. La presiuni mari, relaxarea volumică este deci diferită de cea care decurge la presiune atmosferică. Se presupune că prin comprimare apar tensiuni care însă dispar sub T_D /96/.

Metodele mecanice și electrice utilizează câmpuri periodice. În spectrele de pierderi mecanice sau electrice, care sunt de fapt funcții $\tan\delta=f(T)$ la frecvență constantă sau funcții $\tan\delta=f(f)$ la temperatură constantă, tranzițiile se evidențiază prin maxime. Fiecărui maxim de pierderi ($\tan\delta_{max}$) îi corespunde o temperatură de tranziție T_m respectiv o frecvență de tranziție f_m .

Dependența temperaturii de vitrifiere de frecvență este de tipul ecuației Williams-Landel-Ferry (W-L-F) /97/. Pentru timpul de relaxare se propune o relație de tip Arrhenius:

$$\tau = B \exp\left(\frac{U}{kT}\right) \quad (3)$$

Constanta B oferă informații asupra dimensiunilor elementului structural implicat în tranziție. Valoarea ei este proporțională cu dimensiunile unității cinetice în mișcare /98-100/. Astfel, pentru polimerii cu lanțuri mobile constanta B are valoarea 5×10^{-12} s în cazul tranziției α și respectiv $1,6 \times 10^{-13}$ s în cazul tranziției β .

Timpul de relaxare se corelează cu frecvența de tranziție printr-o relație de tip Debye:

$$2\pi f_m \tau = C \quad (4)$$

Constanta C are valoarea 10 în cazul tranziției α și valoarea 1 în cazul tranzițiilor subvitroase (β , γ etc).

II.2. TRANZITIA VITROASA

II.2.1. Introducere

Temperatura de vitrifiere (T_g) este considerată cel mai important parametru ce trebuie cunoscut înainte de a se lua orice decizie referitoare la domeniul de utilizare a unui polimer amorf. Deși în general se admite că tranziția vitroasă este un proces determinat cinetic de „înghețare” a unei stări de neechilibru, există și argumente care atestă natura sa termodinamică.

Caracterul cinetic al tranziției vitroase este susținut de observația că orice lichid poate fi transformat în sticlă dacă viteza de răcire depășește viteza de cristalizare. La polimeri trebuie avută în vedere și posibilitatea adițională de coordonare dependentă de structură, corelată cu tacticitatea. Caracterul termodinamic al tranziției vitroase derivă din paradoxul lui Kauzmann /101/. Acesta a arătat că prin extrapolarea oricărei proprietăți a substanței din starea lichidă prin și sub temperatura de vitrifiere, se obțin rezultate absurde: volum specific al sticlei mai mic decât al stării cristaline, entropii negative etc. Pe de altă parte tranziția vitroasă este caracterizată de fenomene specifice unei tranziții termodinamice de ordinul doi și anume variația prin salt a coeficientului de dilatare, compresibilității și a capacității calorice.

Datorită acestui aspect dual al tranziției vitroase, pentru interpretarea sa teoretică au fost propuse două modele: un model bazat pe „volumul liber” și un altul termodinamic.

Conform teoriilor volumului liber mobilitatea moleculară este controlată de „volumul liber”, adică acea parte a volumului în exces care poate fi redistribuită aleator, fără vreun aport energetic /102-105/. Tranziția vitroasă este rezultatul scăderii cu temperatura, sub o valoare limită, a volumului liber al fazei amorfe, astfel încât este exclusă orice posibilitate de rearanjare moleculară. Cu alte cuvinte, sub T_g „îngheață” orice mișcare moleculară. În teoria volumului liber sistemul este descris de o ecuație de stare în coordonatele p, V și T . Starea vitroasă (sticla) este considerată o stare metastabilă, „înghețată”, a materiei. Datorită aspectului cinetic de „înghețare” al tranziției, polimerii aflați în această stare sunt caracterizați prin fenomenele de relaxare și îmbătrânire /106/.

Teoria termodinamică a tranziției vitroase a fost elaborată de către Gibbs și DiMarzio /107/. Adoptând pentru starea amorfă modelul rețelei și utilizând mecanica statistică se calculează entropia conformațională a sistemului în funcție de parametrii termodinamici S, V și T . Sticla este considerată a patra stare a materiei, entropia ei conformațională este nulă. Tranziția pur termodinamică de ordinul doi are loc la temperatura T_2 situată cu cca. 50 K sub tranzițiile vitroase observate experimental. Sub T_2 nu mai sunt posibile rearanjări conformaționale. Rearanjările conformaționale care determină entropia conformațională sunt posibile datorită „legăturilor flexibile”, adică acele legături care prin rotație realizează variantele conformațional-structurale ale moleculei.

Din păcate validitatea celor două teorii nu poate fi verificată experimental: pe de o parte noțiunea de volum liber nu este pe deplin clarificată, în literatură întâlnindu-se mai multe valori ale volumului liber critic, care diferă prin mai multe ordine de mărime /108/; pe de altă parte, deși entropia conformațională poate fi calculată, temperatura T_2 la care ea se anulează nu poate fi determinată experimental tocmai datorită procesului cinetic de „înghețare” caracteristic formării sticlei.

II.2.2. Estimarea temperaturii de vitrifiere a polimerilor prin metode analitice

Datorită importanței teoretice și tehnologice a cunoașterii temperaturii de vitrifiere a polimerilor, în literatură se întâlnesc mai multe metode analitice de calcul

bazate pe structura chimică a unității structurale sau pe dependența T_g de proprietăți specifice cum ar fi densitatea /109/ sau volumul specific /110/.

O metodă semiempirică elaborată de Wiff și colaboratorii săi /111/ are la bază contribuțiile părților componente ale unității structurale a polimerului:

$$\log T_g = A + \frac{\sum n_j K_j}{N_A \sum \Delta V_i} \quad (5)$$

În relația (5), n_j este numărul de ocupație (factor ponderal) asociat volumului incremental V_j , ΔV_i este volumul incremental care înconjoară un atom, iar $\sum \Delta V_i$ ($i=1,2,3,\dots,L$ - numărul total de atomi ai unității structurale) reprezintă volumul van der Waals al unității structurale. Parametrii K_j au fost evaluați prin regresie liniară utilizând valori T_g determinate experimental pentru diferite clase de polimeri. Valorile K_j au fost tabelate și pot fi utilizate pentru calculul T_g a polimerilor liniari și copolimerilor.

Hopfinger și colaboratorii săi /112/ au elaborat un model mai sofisticat pentru estimarea temperaturii de vitrifiere a polimerilor liniari în funcție de flexibilitatea conformațională și momentele de masă ale polimerilor. Aceste caracteristici au fost evaluate în funcție de unitățile unghiulare de torsiune care compun polimerul. Temperatura de vitrifiere T_g se determină cu relația (6) stabilită pur empiric prin trierea și corelarea valorilor T_g experimentale cu entropii și momente de masă calculate.

$$T_g = \frac{\alpha}{n_0} \sum b_i(\theta) + \frac{\beta}{n_0} \sum m_i(\theta) + \frac{\sum \gamma_i}{n_i} \sum s_{i,j}(\Phi) + \frac{\sum \delta_i}{n_i} \sum w_{i,j}(\Phi) + \omega \quad (6)$$

unde:

α - coeficientul entropiei conformaționale a catenei

β - momentul de masă al unghiului de torsiune al catenei

γ_i și δ_i au semnificațiile lui α și β pentru cea de a i -a ramificație a catenei principale

n_0 - numărul unghiurilor de torsiune a catenei

$b_i(\theta)$ - contribuția entropiei conformaționale a celei de a i -a unități de unghi de torsiune a catenei

$s_{i,j}(\varphi)$ - contribuția entropiei conformaționale a celui de-al j -lea unghi de torsiune a ramificației i

$m_i(\theta)$ și $w_{i,j}(\varphi)$ - contribuțiile momentelor de masă asociate cu unitățile de unghi de torsiune

ω - constantă

Utilizând valorile experimentale de la 30 de polimeri cu structuri diferite autorii au determinat valori general valabile pentru constante: $\alpha = -35,18$; $\beta = 1,55$;

$\sum \gamma_i = -18,26$; $c_0 = 327,30$. Semnele acestor coeficienți pot fi explicate intuitiv. Creșterea entropiei conformaționale este urmarea creșterii mobilității, care determină scăderea T_g . Deci semnul negativ al coeficienților corespunzători este normal. Pe de altă parte

T_g crește cu creșterea momentelor de masă, deci coeficienții corespunzători trebuie să fie pozitivi.

Modelul prezentat a fost completat de către Koehler și Hopfinger prin considerarea contribuțiilor energetice intermoleculare /113/.

II.2.3. Temperatura de vitrifiere a amestecurilor binare compatibile

Amestecurile binare compatibile au o singură temperatură de vitrifiere dependentă de compoziție, indiferent de masa moleculară a componentelor. Aceasta înseamnă că observația de mai sus este valabilă atât pentru amestecuri de polimeri cât și pentru amestecuri de polimeri cu substanțe mic moleculare (diluanti). Din ultima categorie fac parte și amestecurile PVC-plastifianți. De asemenea, este valabilă și foarte importantă reciproca afirmației de mai sus: un amestec este omogen atunci când prezintă o singură temperatură de vitrifiere.

Au fost propuse mai multe modele empirice sau raționale de calcul a dependențelor $T_g = f(\text{compoziție})$. Pentru deducerea lor s-a utilizat atât teoria volumului liber cât și teoria termodinamică a tranziției vitroase. Cu mici modificări aceste modele sunt valabile pentru amestecurile de doi polimeri, respectiv de un polimer și un compus mic-molecular sau pentru copolimeri. Modelele elaborate se pot grupa în două categorii. Din prima categorie fac parte modelele care prezintă ecuații simetrice pentru dependențele $T_g = f(\text{compoziție})$. Temperatura de vitrifiere variază continuu cu compoziția. Ele au fost deduse și reproduc corect datele experimentale doar pentru soluțiile ideale sau regulate. A doua categorie conține modele destinate amestecurilor în care sunt prezente interacțiuni specifice. Dependențele $T_g = f(\text{compoziție})$ sunt nesimetrice sau discontinue. Frecvent relațiile conțin unul sau doi parametri de corelare al căror semn și modul dau măsura interacțiunilor.

În continuare se prezintă câteva modele aparținând ambelor categorii. Ele au însă o trăsătură comună importantă pentru această lucrare, și anume, toate au fost utilizate și în studiul amestecurilor PVC-plastifiant.

Pentru a compara mai ușor relațiile, ele vor fi structurate în același mod. Sunt general valabile următoarele notații:

T_g	-temperatura de vitrifiere
T_{g_i}	-temperaturile de vitrifiere ale componentelor puri
w_i	-fracția masică
x_i	-fracția molară
φ_i	-fracția volumică
ΔC_{p_i}	-variația căldurii molare a componentului pur la temperatura de tranziție T_{g_i}
$\Delta \alpha_i$	-variația coeficientului de dilatare la tranziția vitroasă
α_{li}	-coeficientul de dilatare al lichidului la T_{g_i}
α_{gi}	-coeficientul de dilatare al sticlei la T_{g_i}

indicele „1” se referă la plastifiant - componenta cu T_g joasă

indicele „2” se referă la polimer - componenta cu T_g înaltă

II.2.3.1. Particularitatea amestecurilor PVC-plastifiant

Variațiile $T_g=f(\text{compoziție})$ ale amestecurilor binare polimer-plastifiant, determinate experimental, prezintă, la o concentrație critică a plastifiantului, o schimbare bruscă de pantă. Cu alte cuvinte, în locul unei singure curbe regulate, monoton descrescătoare între temperaturile de vitrifiere ale componentilor puri, variația $T_g=f(\text{compoziție})$ pare a urma două curbe de înclinări diferite care se intersectează într-un punct numit „cusp”. El se evidențiază cu atât mai clar cu cât numărul determinărilor experimentale este mai mare. Cusp-ul a fost semnalat de mai mulți cercetători: Braun și Kovacs - 1965/114/, Pezzin și colaboratorii - 1968/115/, Adachi - 1975/116/, Riande - 1975/117/, Fried și Lai - 1982/118/, Scandola și colaboratorii - 1982,1983/119,120/, Roy - 1986/121/. Astăzi existența sa nu mai este pusă la îndoială.

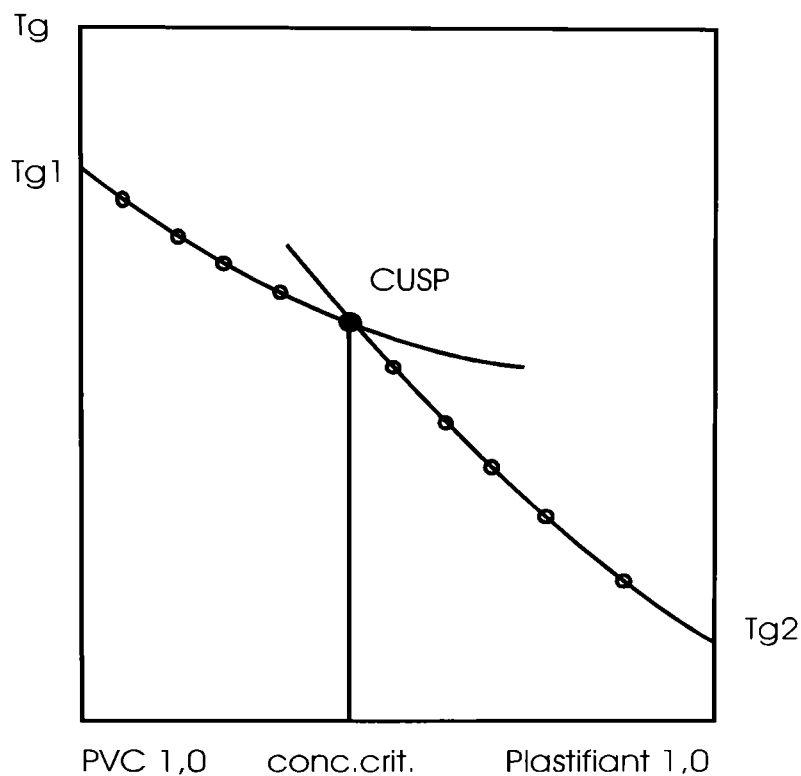


FIGURA 2. Ilustrarea modului de definire a cusp-ului

II.2.3.2. Modele Destinate Amestecurilor Ideale sau Regulare

II.2.3.2.1. Modelul Gordon - Taylor

Gordon și Taylor au elaborat acest model pe baza teoriei volumului liber /122/. În forma inițială modelul a fost destinat copolimerilor dar a fost completat pentru a fi utilizat și pentru amestecuri de polimeri sau polimeri + substanțe mic-moleculare.

În ipoteza aditivității volumului și a continuității sale la temperatura de vitrifiere a amestecului s-a obținut relația:

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + K w_2 T_{g2}}{w_1 + K w_2} \quad (7)$$

K este o constantă care se exprimă în funcție de volumele specifice v_i sau de densitățile ρ_i și variațiile coeficientului de dilatare $\Delta\alpha_i$ [$\Delta\alpha = (\alpha_l - \alpha_g) T_g$] ale componentilor amestecului:

$$K = \frac{(v_2)_{T_{g2}} \cdot \Delta\alpha_2 \cdot \rho_1 \cdot \Delta\alpha_1}{(v_1)_{T_{g1}} \cdot \Delta\alpha_1 \cdot \rho_2 \cdot \Delta\alpha_2} \quad (8)$$

Cu semnificația precizată mai sus pentru constanta K, ecuația Gordon-Taylor nu verifică satisfăcător datele experimentale. De aceea în majoritatea cazurilor K este folosit ca un parametru a cărui valoare se determină pentru cea mai bună concordanță între valorile T_g determinate experimental și respectiv calculate.

II.2.3.2.2. Regulile Simha - Boyer

Ca și adepții ai teoriei volumului liber a tranziției vitroase, Simha și Boyer au studiat proprietățile materialelor în apropierea tranziției, și au propus câteva relații empirice, general-valabile la temperatura de tranziție pentru substanțe complet amorfe /104,123/.

$$T_g \cdot \Delta\alpha = K_1 = 0,113 \quad (9a)$$

$$T_g \cdot \alpha = K_2 = 0,164 \quad (9b)$$

$$T_g \cdot \Delta C_p = K_3 = 25 \text{ cal/g} \quad (9c)$$

$$\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_g \quad (9d)$$

$$\alpha_l = (1/V_g)(dV/dT)_l \quad (9e)$$

$$\alpha_g = (1/V_g)(dV/dT)_g \quad (9f)$$

$$\Delta C_p = (C_p)_l - (C_p)_g \quad (9g)$$

În aceste relații „l” se referă la starea lichidă imediat deasupra T_g , iar „g” la starea vitrosă imediat sub T_g .

Ulterior, unele relații au fost modificate, fiind propuse altele în care T_g intră ca și parametru /124/:

$$T_g \cdot \Delta\alpha = 0,07 + 10^{-4} \cdot T_g \quad (10a)$$

$$T_g \cdot \Delta C_p = 15 + 4 \cdot 10^{-2} \cdot T_g \quad (10b)$$

În domeniul uzual de variație a temperaturii de vitrifiere $T_g \in [200, 400K]$, produsul $T_g \cdot \Delta\alpha$ variază între 0,09 și 0,11, iar produsul $T_g \cdot \Delta C_p$ între 23 și 31, cu o valoare medie de 27,5.

Aceste expresii au fost frecvent utilizate în definirea constantelor din dependențele $T_g = f(\text{compoziție})$.

II.2.3.2.3. Modelul Fox

Pe baza datelor experimentale Fox a propus o ecuație empirică simplă pentru calculul temperaturii de vitrifiere a amestecurilor binare /125/:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (11)$$

Relația Fox poate fi considerată ecuația idealizată pentru temperatura de tranziție a amestecului binar cu componente de densități apropiate, în ipoteza aditivității volumelor.

În cazul amestecurilor binare de polimeri ecuația Fox poate fi dedusă din ecuația Gordon-Taylor, așa cum se va arăta ulterior.

II.2.3.2.4. Modelul Kelley - Bueche

Kelley și Bueche /126/ consideră că substanțele mic-moleculare (diluanti sau plastifianți) determină creșterea mobilității segmentelor de macromolecule, influențând direct temperatura de vitrifiere și viscozitatea amestecului. Variația celor două mărimi fizice cu concentrația diluantului este studiată utilizând teoria Williams-Landel-Ferry /127/, conform căreia la temperatura de vitrifiere a amestecului valorile fracției de volum liber v_0 și a coeficientului de dilatare $\Delta\alpha$ sunt 0,025, respectiv $4,8 \times 10^{-4} \text{ grad}^{-1}$. Astfel, pentru temperatura de vitrifiere T_g a amestecului se obține:

$$T_g = \frac{\varphi_1 \Delta\alpha_1 T_{g1} + \varphi_2 \Delta\alpha_2 T_{g2}}{\varphi_1 \Delta\alpha_1 + \varphi_2 \Delta\alpha_2} \quad (12)$$

Autorii au verificat relația (12) utilizând date experimentale proprii referitoare la sistemul polimetacrilat - dietilftalat. Corelările au fost considerate foarte bune, deși cusp-ul, destul de evident conturat, nu este reprodus. De altfel el nici nu este prezis de model.

Un alt dezavantaj al teoriei este acela că neglijează structura polimerului. Teoria prevede temperaturi de vitrifiere egale pentru amestecuri de aceeași compoziție conținând polimeri diferiți, dar cu temperaturi de vitrifiere apropiate sau egale. Cu alte cuvinte, un plastifiant ar trebui să manifeste aceeași eficiență pentru polimeri diferiți ceea ce, evident, nu se întâmplă în realitate.

II.2.3.2.5. Modelul DiMarzio - Gibbs

DiMarzio și Gibbs /128/ consideră tranziția vitroasă ca fiind de natură termodinamică. Tranziția de ordinul doi de echilibru se înregistrează la o viteză de răcire infinit de mică a lichidului și temperatura corespunzătoare a fost notată cu T_2 . La această temperatură entropia configurațională se anulează prin răcirea lichidului. În cadrul acestei teorii entropia configurațională este definită ca o măsură a numărului de moduri de împachetare a moleculelor într-un anumit volum fără a ține cont de degenerările obișnuite, ca de exemplu la amestecarea izotopilor. Entropia configurațională (S_c) este dată de relația:

$$S_c = S_{(\text{lichid})} - S_{(\text{cristal})} \quad (13)$$

La viteze de răcire finite dar mici, lichidul subrăcit trece într-o stare de echilibru metastabil la temperaturi T_g superioare lui T_2 și cu atât mai mari cu cât viteza de răcire a fost mai mare. Existența temperaturilor T_g superioare lui T_2 este atribuită creșterii timpilor de relaxare datorită descreșterii numărului de configurații posibile atunci când lichidul este răcit spre T_2 .

Autorii au adoptat modelul rețelei. Entropia configurațională este mărimea care determină temperatura de tranziție de ordinul doi. Efectele energetice sunt luate în considerare numai în măsura în care ele afectează entropia configurațională. Influența ar fi posibilă în două moduri separate dar corelate. Pe de o parte o atracție infinit de mare între segmentele de lanț ar presupune inexistența locurilor libere în rețea și deci lipsa oricărei contribuții entropice legate de posibilitatea de permutare a golurilor și segmentelor de polimer. În polimerii reali atracția intermoleculară este finită și prin urmare există și o oarecare contribuție entropică datorată golurilor. Aceasta este însă mică și de aceea pentru simplificarea raționamentului s-a considerat o rețea fără goluri. Pe de altă parte, deși mecanica statistică pentru amestecuri atermale este diferită de cea pentru amestecuri termale /129/, diferența nu este mare, ceea ce a permis adaptarea unui model cu aranjare absolut aleatoare a moleculelor.

Pornind de la modul de împachetare a moleculelor într-un amestec binar A+B, se propune următoarea relație pentru entropia configurațională:

$$\frac{S}{kr_A N_A} = \frac{z-2}{2(1-v)} \cdot \ln \left[\frac{(z-2)r_B + 2v}{2r_B} \right] + \frac{v}{r_B(1-v)} \ln \left[\frac{(z-2)r_B + 2v}{zv} \cdot \frac{z_1 z_2}{2} \right] + \frac{v(r_B - 3)}{r_B(1-v)} \left\{ \ln \left[1 + (z-2) \exp \frac{-\Delta \varepsilon_B}{kT} \right] \right\} + \ln \left[1 + (z-2) \exp \frac{-\Delta \varepsilon_A}{kT} \right] + \frac{f_A \Delta \varepsilon_A}{kT} \quad (14)$$

unde

$$f_{A/B} = \frac{(z-2) \exp \frac{-\Delta \varepsilon_{A/B}}{kT}}{1 + (z-2) \exp \frac{-\Delta \varepsilon_{A/B}}{kT}} \quad (15)$$

Semnificațiile notațiilor sunt prezentate în continuare:

- $N_{A/B}$ - numărul total de molecule al componentului A respectiv B
- k - constanta lui Boltzmann
- T - temperatura absolută
- v - fracția volumică a plastifiantului (componentul B); $v = r_B N_B / (r_A N_A + r_B N_B)$
- $r_{A/B}$ - numărul de locuri din rețea ocupate de o unitate monomerică; reprezintă un multiplu al gradului de polimerizare - multiplul este tocmai numărul de locuri de rețea care revine unității monomerice; în relația (14) $r_A \rightarrow \infty$ pentru că astfel Tg_A nu mai depinde de masa moleculară a polimerului.
- z_1 - numărul de locuri din rețea disponibil pentru al doilea segment după ce primul segment s-a fixat în rețea, z_1 va fi egal cu numărul de coordinație al rețelei z dacă $r_B \geq 3$, respectiv $z_2 = 1$ dacă $r_B = 1$ sau 2.
- $\Delta \varepsilon$ - diferența de energie dintre poziția favorizată din rețea și celelalte poziții posibile
- f_i - fracția segmentelor aflate pe nivelele energetice înalte

Autorii apreciază teoria pe care au elaborat-o ca fiind mai exactă decât cea a lui Kelley și Bueche, apărută cam în aceeași perioadă, deoarece este capabilă să prezică influența structurii polimerului și a caracteristicilor plastifiantului asupra proprietăților amestecului.

Totuși teoria DiMarzio-Gibbs prezintă două inconveniente majore: ea nu permite calculul direct al temperaturii de vitrifiere a amestecului, iar curbele trasate sunt continue, deci nu reproduc cusp-ul.

II.2.3.2.6. Modelul Chow

În elaborarea modelului său, Chow a urmat metoda adoptată de DiMarzio-Gibbs, dar a rezolvat și principalul inconvenient al acesteia.

Pornind de la teoria termodinamică a tranziției vitroase și utilizând mecanica statistică, Chow a stabilit o formulă de calcul a temperaturii de vitrifiere a unui amestec binar, funcție de compoziția sa. Formula este valabilă atât pentru amestecuri de polimeri cât și pentru polimeri plastifiați cu substanțe micromoleculare /130/.

Temperatura de vitrifiere este exprimată în funcție de parametrii adimensionali care depind de masa moleculară și concentrația diluantului, numărul locurilor rețelei, masa moleculară a monomerului și variația capacității calorice a polimerului la tranziția vitroasă.

Pe lângă teoria avansată de Gibbs-DiMarzio privind dispariția entropiei configuraționale la temperatura termodinamică de tranziție T_2 , Chow a adoptat și ipoteza lui Gordon conform căreia temperaturile de vitrifiere pur termodinamică T_2 și respectiv cinetică T_g urmează aceeași dependență de compoziție. În plus Chow a mai presupus că entropia configurațională a amestecului este funcție nu numai de temperatură ci și de numărul de molecule al diluantului N :

$$\ln \left(\frac{T_g}{T_{g_0}} \right) = \beta \left[(1-\theta) \ln(1-\theta) + \theta \ln \theta \right] \quad (16a)$$

unde

$$\beta = \frac{k(N+L)}{\Delta C_p} \quad (16b)$$

$$\theta = \frac{N}{N+L} \quad (16c)$$

L este numărul locurilor libere din rețea.

Pentru un polimer dat β este de obicei stabilit. Adăugarea unui compus micromolecular la un polimer afectează valoarea θ care înglobează concentrația și masa moleculară a plastifiantului, numărul locurilor rețelei și masa moleculară a merului. Conform modelului :

-Temperatura de vitrifiere a amestecului scade monoton cu θ .

-Eficiența plastifiantului scade cu creșterea masei moleculare, a dimensiunilor, volumului și concentrației sale.

Comparând valorile estimate cu ajutorul modelului cu date experimentale, autorul consideră modelul aplicabil pe un larg domeniu de concentrație a plastifiantului.

II.2.3.2.7. Modelul Gordon - Rouse - Gibbs - Risen

Gordon și colaboratorii privesc problema variației temperaturii de vitrifiere a amestecurilor bicomponente de asemenea din punct de vedere termodinamic /131/. Ei adoptă teoria Gibbs-DiMarzio conform căreia tranziția vitroasă se produce la dispariția entropiei configuraționale a sistemului, dar se depărtează de aceștia prin natura raționamentului și a instrumentelor de calcul. În timp ce Gibbs și DiMarzio tratează amestecurile binare prin prisma mecanicii statistice, utilizând pentru calculul rețelei parametrii moleculari: dimensiunile relative și parametrii energetici ai componentelor puri fără a oferi o expresie analitică a variației $T_g=f(\text{compoziție})$, Gordon și colaboratorii se situează în planul termodinamicii clasice, utilizând ca și date capacități calorice și oferind o expresie a temperaturii de vitrifiere funcție de compoziția amestecului. Raționamentul lor este destinat amestecurilor de substanțe organice mic - sau macromoleculare - printre acestea și amestecurile polimer-plastifiant - cât și celor anorganice.

Autorii admit existența temperaturii T_2 la care entropia configurațională dispăre - prin răcire infinit de lentă, dar disting caracterul cinetic al temperaturilor de vitrifiere reale T_g . De asemenea ei presupun că temperaturile T_2 și T_g urmează aceleași dependențe față de presiune sau de compoziție. În aceste ipoteze temperatura de vitrifiere a amestecului se calculează conform ecuației:

$$T_g = \frac{xT_{g1} + (1-x)CT_{g2}}{x + (1-x)C} \quad (17)$$

unde C este o constantă specifică amestecului, și se determină dintr-un set de date experimentale.

Asemenea relații s-au utilizat frecvent pentru sisteme polimer-plastifiant. Pentru astfel de sisteme în care componentii au molecule mult diferite, Flory /132/ a propus înlocuirea fracției molare x cu fracția volumică φ a plastifiantului.

Teoria lui Gordon și colaboratorii prezintă două mari inconveniente. În primul rând variația $T_g=f(\text{compoziție})$ este dedusă din variația $T_2=f(\text{compoziție})$, deși valorile T_2 nu pot fi determinate experimental. Apoi se asimilează entropia amestecului amorf după cea a unui amestec cristalin, cu toate că atunci când un component al amestecului este macromolecular, comportamentul la amestecare al sistemului amorf diferă considerabil de cel al celui cristalin.

II.2.3.2.8. Modelul Couchman - Karasz

Într-o serie de articole apărute începând din 1977, Couchman a prezentat o metodă generală de calcul a temperaturii de tranziție a unor amestecuri miscibile (monofazice) /133-140/. Teoria este destinată amestecurilor de substanțe organice mic-moleculare, amestecurilor de polimeri și plastifianți, amestecurilor de polimeri miscibili, și copolimerilor. Inițial au fost propuse pentru soluții ideale și regulare două ecuații deduse pe baza caracteristicilor componentelor puri. Ulterior a apărut o a treia ecuație.

Primele două ecuații au fost deduse pe baza legilor termodinamicii clasice, autorii considerând tranziția vitroasă ca și o tranziție Ehrenfest de ordinul doi și adoptând ideea continuității entropiei respectiv volumului la temperatura de vitrifiere a amestecului. Cum entropia este considerată o noțiune termodinamică fundamentală, prima ecuație a teoriei Couchman-Karasz este dezvoltată pe baza ei:

$$\ln Tg = \frac{x_1 \Delta Cp_1 \ln Tg_1 + x_2 \Delta Cp_2 \ln Tg_2}{x_1 \Delta Cp_1 + x_2 \Delta Cp_2} \quad (18)$$

unde x_i , ΔCp_i și Tg_i sunt, respectiv, fracțiile molare, variațiile căldurilor molare și temperaturile de vitrifiere ale componentelor amestecului.

Dacă se admite aproximația pur matematică $\ln(1+y) \cong y$, relația (18) devine:

$$Tg \cong \frac{x_1 Tg_1 + (1-x_1) \frac{\Delta Cp_2}{\Delta Cp_1} Tg_2}{x_1 + (1-x_1) \frac{\Delta Cp_1}{\Delta Cp_2}} \quad (19)$$

Ecuția (19) poate fi dedusă însă și în ipoteza continuității entalpiei amestecului, ceea ce constituie punctul slab al teoriei lui Couchman.

Pornind de la continuitatea volumului la Tg , într-un mod similar celui de mai sus se determină o altă relație pentru dependența Tg de compoziție:

$$Tg = \frac{\varphi_1^0 \Delta \alpha_1 Tg_1 + \varphi_2^0 \Delta \alpha_2 Tg_2}{\varphi_1^0 \Delta \alpha_1 + \varphi_2^0 \Delta \alpha_2} \quad (20)$$

În relația (20) fracțiile de volum φ_i^0 se determină în funcție de volumele molare V_i^0 la temperaturile de vitrifiere ale componentelor puri Tg_i , iar variațiile coeficienților de dilatare volumică $\Delta \alpha_i$ se obțin pornind de la relația de definiție:

$$\alpha_i \equiv \frac{1}{V_i^0} \left(\frac{\partial V_i}{\partial T} \right)_p \quad (20a)$$

Relația (20) este formal identică cu cea care se obține pornind de la ipoteza aditivității liniare a volumelor libere ale componentelor. În fond însă cele două relații sunt diferite. În ultima volumele sunt exprimate la temperatura de vitrifiere a amestecului, iar coeficienții de dilatare sunt definiți conform relației:

$$\alpha_i = -\frac{1}{v_i} \left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_p \quad (20b)$$

Relațiile (12) și (20) sunt în esență diferite. În schimb, relațiile (19) și (20) sunt formal similare. Prin identificarea lor formală rezultă condiția:

$$\frac{v_2^0}{v_1^0} \frac{\Delta\alpha_2}{\Delta\alpha_1} = \frac{\Delta Cp_2}{\Delta Cp_1} \quad (21)$$

Verificarea relațiilor se face cu date experimentale. Autorul precizează cauzele care ar putea determina o corelare nesatisfăcătoare a teoriei cu datele experimentale. Remedială este aproximarea necorespunzătoare a căldurilor molare sau a fracțiilor volumice. Dacă discrepanțele între teorie și datele experimentale se mențin, trebuie avută în vedere discontinuitatea ΔS_m respectiv ΔV_m la tranziția vitroasă. Cu alte cuvinte asemenea amestecuri se depărtează de modelul soluțiilor ideale sau regulate.

Pentru cazul în care între componenții amestecului există interacțiuni puternice, interacțiuni specifice, sau intensitatea hetero-interacțiunilor este mult diferită de cea a homo-interacțiunilor, Couchman dezvoltă o altă expresie a dependenței Tg de compoziție, pe baza continuității entalpiei la Tg a amestecului:

$$Tg = \frac{\varphi \Delta Cp_1 Tg_1 + (1-\varphi) \Delta Cp_2 Tg_2 + 2\varphi(1-\varphi) \left(\frac{w^g}{1+\beta^g} - \frac{w^L}{1+\beta^L} \right)}{\varphi \Delta Cp_1 + (1-\varphi) \Delta Cp_2} \quad (22)$$

unde :

w - parametru de amestecare la nivel molecular calculabil din energiile de hetero- și homointerațiune

β - parametru în ecuația entalpiei de amestecare

Pentru amestecarea întâmplătoare ($\beta^g \rightarrow \beta^l \rightarrow 1$; $\Delta w = w^g - w^l$) se obține o variantă mai simplă a ecuației (22):

$$Tg = \varphi Tg_1 + (1-\varphi) Tg_2 + \varphi(1-\varphi) \frac{\Delta w}{\Delta Cp} \quad (22a)$$

Conform aprecierilor lui Couchman teoria entalpică nu o înlocuiește pe cea entropică ci doar o completează. Specificul teoriei entalpice constă în aceea că ea conține parametrul ajustabil w . Acesta nu poate fi stabilit a priori ci doar determinat ca o constantă de corelare dacă se cunosc căldurile de amestecare deasupra și dedesubtul Tg .

Ecuațiile lui Couchman sunt cele mai generale. Așa cum a arătat Prud'homme /142/, dacă se admite independența de temperatură a capacităților calorice, din

variantea logaritmică a ecuației Couchman, în ipoteze ulterioare simplificatoare, se obțin celelalte ecuații cunoscute: din $\Delta C_{p1} = \Delta C_{p2}$ rezultă ecuația propusă de Pochan și colaboratorii /143/, respectiv după expansia logaritmului și rearanjare ecuația Fox. Dacă în continuare se admite $T_{g1} \cong T_{g2}$ se obține ecuația aditivității simple a amestecurilor.

În ipoteza mai plauzibilă a variației liniare a capacităților calorice cu temperatura rezultă ecuația propusă de Utracki /144/. În sfârșit, din primul termen al expansiei ecuației inițiale, în ipoteza $T_{g1} \cong T_g$, se ajunge la ecuația Gordon-Taylor.

Referindu-se global la teoria sa, Couchman o consideră superioară unor teorii anterioare, indiferent de originea lor cinetică sau termodinamică. Sub aspect teoretic, Couchman a evitat inconvenientele întâlnite la teoriile Gibbs-DiMarzio, respectiv Gordon și colaboratorii.

Teoria lui Couchman a devenit, la rândul ei, subiect de discuție. Justețea sa este contestată în principal de Goldstein /141/. Acesta din urmă vizează atât principiul, cât și raționamentul ca atare. Principial, lui Couchman i se reproșează ocolirea atât a teoriilor moleculare (teoria Gibbs-DiMarzio de exemplu), cât și a teoriilor volumului liber, deși pentru estimarea valorilor unor mărimi termodinamice sunt utilizate considerații moleculare; apoi sunt analizate și negate raționamentele. Goldstein arată că relațiile $T_g = f(\text{compoziție})$ derivate pe ipotezele continuității volumului și entalpiei, respectiv entropiei și entalpiei, nu sunt simultan valabile. Prima alternativă ar impune valoarea $\Delta C_p / T_g \cdot V^0 \cdot \Delta \alpha$ ca o constantă generală, ceea ce practica a infirmat, iar a doua ar duce la o incompatibilitate matematică. În sfârșit, sunt considerate false chiar premisele tuturor raționamentelor și anume continuitatea mărimilor ΔS_m , ΔV_m și ΔH_m la temperatura de tranziție. Insuși Couchman a acceptat faptul că ΔV_m și ΔH_m sunt în general finite și variază discontinuu la T_g , dar în același timp a susținut ferm ipoteza continuității ΔS_m la T_g pentru soluțiile regulate. Goldstein demonstrează contrariul: temperatura de vitrifiere T_g determină ΔS_m și nu invers, S_m este continuă la T_g , dar ΔS_m este discontinuă, la fel ca și ΔV_m sau ΔH_m fără ca aceasta să contravină legilor termodinamicii.

II.2.3.2.9. Corelarea modelelor continue cu datele experimentale

Ecuațiile $T_g = f(\text{compoziție})$ au fost testate pe diverse amestecuri de polimeri cu substanțe mic-moleculare. În cazul amestecurilor PVC-plastifiant s-au comparat datele experimentale cu valorile calculate sau s-au determinat valorile constantelor care ofereau cea mai bună corelare și s-a încercat o interpretare a acestor valori. Câteva exemple sunt prezentate în continuare:

Ecuația Fox dă rezultate nesatisfăcătoare pentru majoritatea amestecurilor PVC-plastifiant studiate (dimetilftalat și dipropilftalat /119/, dibutilftalat și tricrezilfosfat /120/, di-2-etilhexilftalat /118,145/, tri-2-etilhexiltrimelitat și di-2-etilhexiladipat /118/), prezicând valori ale T_g mai mari decât cele experimentale pe tot domeniul de concentrație al plastifiantului. Ea corelează bine doar datele experimentale raportate de Pezzin și colaboratorii /115/ pentru sistemul PVC-diciclohexilftalat /118/.

Ecuațiile Kelley-Bueche și Gordon-Taylor se utilizează cu dificultate datorită lipsei valorilor experimentale al coeficienților de dilatare ai plastifiantilor la temperatura de vitrifiere.

Ecuția empirică Pochan și ecuația aditivității amestecurilor se corelează de asemenea nesatisfăcător în cazul amestecurilor de PVC cu tri-2-etilhexiltrimelitat și respectiv di-2-etilhexilftalat /118/.

Ecuția Couchman-Karasz se poate prezenta în mai multe variante, funcție de modul de exprimare al capacității calorice a componentilor amestecului. Ea corelează satisfăcător doar datele experimentale din domeniul de concentrație $[PVC_{pur} - w_{2c}] - w_{2c}$ reprezintă fracția masică a PVC la cusp. În mod paradoxal însă, cea mai bună corelare se obține cu varianta cea mai puțin exactă de exprimare a capacității calorice /146/. Pe domeniul de concentrație $[w_{2c} - P_{pur}]$ toate variantele prezic valori ale T_g mult mai mari decât cele experimentale. Conform autorilor, neconcordanța valorilor T_g precise și experimentale indică existența interacțiunilor specifice între componentele amestecului. Această ipoteză a fost exploatată de alți cercetători care au completat modelul și au obținut astfel corelări foarte bune și pe domeniul de concentrație $[w_{2c} - P_{pur}]$.

Din exemplele prezentate se desprinde o concluzie clară. Ecuțiile $T_g=f(\text{compoziție})$ deduse în ipoteza soluțiilor ideale sau regulate, atât cele empirice, cât și cele dezvoltate din concepte termodinamice sau de volum liber nu reproduc satisfăcător datele experimentale. Puținele excepții par a fi mai degrabă întâmplătoare. Urmează în mod normal că neglijarea interacțiunilor dintre PVC și plastifiant este o aproximare grosieră. Luarea ei în considerare este prin urmare necesară. Dar acest lucru duce la formularea altor ecuații, care să reproducă și cusp-ul. Acestea sunt prezentate în continuare.

II.2.3.2.10 Normalizarea relației Couchman

Scandola și colaboratorii /146,147/ au încercat optimizarea ecuației Couchman pe domeniul de concentrație $[w_{2c} - P_{pur}]$, unde aceasta prezenta abateri mari față de valorile experimentale, printr-un procedeu de normalizare. Procedeu presupune raportarea la un etalon unic și scoate în evidență o liniarizare a variației $T_g=f(\text{compoziție})$ la o fracție masică a plastifiantului de peste 0,6. Această observație i-a determinat pe autori să avanseze ipoteza că în sistemele PVC-plastifiant coexistă două fenomene de mobilizare diferite, evidențiate prin două tranziții vitroase diferite: prima, la temperatură mare, este cauzată de trecerea macromoleculelor din starea vitroasă în cea viscoasă, facilitată de prezența moleculelor mobile ale plastifiantului. Este binecunoscutul efect de plastifiere al diluanților asupra tranziției vitroase a polimerilor /148/ care poate fi explicat intuitiv pe baza teoriei volumului liber /149/.

Tranziția care decurge la temperatură joasă este determinată de mobilitatea diluantului printre macromoleculele dizolvate. Aceste considerații nu exclud omogenitatea sistemului. Sistemul rămâne omogen, prin nici una dintre tehnicile utilizate nefiind puse în evidență heterogenității de tipul tranzițiilor de fază. Probabilitatea de a detecta cele două tranziții crește cu creșterea diferenței dintre temperaturile de vitrifiere ale componentilor amestecului și cu restrângerea intervalului de distribuție a timpilor de relaxare. Ipoteza prezentată pare a fi influențată de lucrările lui Beirnes și Burns care au raportat în 1986 pentru amestecurile PVC cu di-2-etilhexilftalat și di-2-etilhexiladipat observarea prin metode calorimetrice a două temperaturi de tranziție pe întreg domeniul de compoziție /150/.

II.2.3.2.11. Modelele Righetti

Insuccesul modelului Couchman în corelarea datelor experimentale pe domeniul $[w_{2c} - P_{pur}]$ a fost atribuit de către Righetti și colaboratorii /151-153/ existenței entropiei de amestecare. Cu alte cuvinte entropia de amestecare nu este continuă la T_g , adică nu este exclusiv combinatorială (configurațională și/sau conformațională) ci are și o componentă provenind din interacțiunile specifice. Afirmatia este susținută de numeroase referiri la interacțiunile PVC-plastifiant din literatura de specialitate /154-160/.

Righetti și colaboratorii definesc mai întâi, conform teoriei lui Angel /161,162/ și Gutzow /163,164/ „temperatura ideală de vitrifiere” a polimerului T_{02} și apoi propun două variante de ecuații $T_g=f(\text{compoziție})$ valabile sub T_{02} . Prima conține un termen ce include diferența de entropie dintre stările vitroasă și cristalină a polimerului, respectiv diferența dintre entropiile de amestecare în starea lichidă și starea vitroasă. Acești termeni suplimentari se pot calcula din datele experimentale. Curbele trasate apoi cu valorile calculate corelează foarte bine datele experimentale pentru amestecurile bogate în plastifiant.

Dezavantajul modelului este că variațiile de entropie respectiv de entalpie menționate nu pot fi determinate experimental. Aceasta reduce utilitatea modelului la simpla confirmare a datelor experimentale, lipsindu-l de orice capacitate de predicție.

De asemenea a fost total ignorată individualitatea plastifiantului. Modelul a fost verificat pe două clase de plastifianți (esteri ftalici și esteri fosforici), dar fără a se proceda la vreo comparație a lor.

II.2.3.3. Modele destinate amestecurilor reale

Amestecurile polimer-polimer sau polimer-compus mic-molecular (diluante, plastifiant) nu sunt ideale sau regulate. O contribuție importantă la compatibilizare o prezintă interacțiunile specifice. Rolul lor este mai mare în amestecurile de polimeri și ceva mai mic dar totuși imposibil de neglijat în amestecurile polimer-diluant, unde mobilitatea compusului mic-molecular contribuie de asemenea la mobilizare. Ca urmare a celor două contribuții - energetică și entropică - la miscibilizare, dependențele $T_g=f(\text{compoziție})$ prezintă abateri mari de la regula aditivității liniare.

Variațiile $T_g=f(\text{compoziție})$ ale amestecurilor polimer-polimer dau curbe convexe sau de forma literei „S”, iar cele ale amestecurilor PVC-plastifiant prezintă cusp așa cum s-a arătat mai înainte.

II.2.3.3.1. Modelul Braun-Kovacs

Modelul Braun-Kovacs /165/ a fost elaborat pe baza teoriei cinetice a tranziției vitroase. Conform acestuia, variația temperaturii de vitrifiere a unui amestec polimer-plastifiant nu este o funcție continuă de concentrația plastifiantului, ci decurge după două funcții diferite, definite pe intervale definite. Trecerea de la o funcție la cealaltă are loc la o concentrație critică a plastifiantului X_c . Atunci volumul liber de relaxare al plastifiantului în amestec se anulează și temperatura de vitrifiere a amestecului devine T_c . În absența interacțiunilor specifice excesul de volum la amestecare este nul și temperatura T_∞ se calculează conform relației:

$$T_{\infty} = Tg_2 - \frac{f_{g2}}{\Delta\alpha_2} \quad (23)$$

unde f_{g2} reprezintă fracția de volum liber al polimerului la temperatura sa de vitrifiere.

În diagrama $Tg=f(\text{compoziție})$ punctul de coordonate (X_c, T_{∞}) corespunde cusp-ului.

Când concentrația plastifiantului în amestec crește de la 0 la X_c , temperatura de vitrifiere a amestecului scade de la Tg_2 la T_{∞} și este dată de relația:

$$Tg_2 - Tg = \frac{x_1 \cdot \Delta\alpha_1}{x_2 \cdot \Delta\alpha_2} (Tg - Tg_1) \quad (24)$$

care este asemănătoare cu ecuațiile Kelley-Bueche și Gordon-Taylor.

Sub T_{∞} polimerul nu mai contribuie la volumul liber al amestecului. Concentrația plastifiantului crește de la X_c la 1 iar temperatura de vitrifiere a amestecului este dată de:

$$Tg = Tg_1 + \frac{f_{g2} \cdot x_2}{\Delta\alpha_1 \cdot x_1} \quad (25)$$

În amestecurile reale, volumul în exces la amestecare este pozitiv când plastifiantul este bun solvent și negativ pentru un precipitant (nesolvent). Cu creșterea concentrației plastifiantului temperatura de vitrifiere a amestecului scade mai accentuat pentru precipitant decât pentru solvent.

Modelul Braun-Kovacs este important mai ales pentru că a fost primul model ce a prevăzut cusp-ul. Corelația sa cu datele experimentale este bună mai ales la diferențe $Tg_2 - Tg_1 > 50^{\circ}\text{C}$.

II.2.3.3.2. Modelul Jenckel - Heusch

Jenckel și Heusch /166/ au propus o ecuație empirică pentru a exprima dependența $Tg=f(\text{compoziție})$ pentru amestecurile polimer-plastifiant:

$$Tg = w_1 Tg_1 + w_2 Tg_2 + w_1 w_2 b (Tg_1 - Tg_2) \quad (26)$$

Constanta „b” caracterizează calitatea de solvent a plastifiantului, adică interacțiunea polimer-plastifiant. Ea nu se determină a priori ci rezultă ca și valoarea care corelează cel mai bine ecuația cu datele experimentale.

Ulterior expresia a fost utilizată și în cazul amestecurilor de polimeri, acolo unde expresia Gordon-Taylor nu a fost satisfăcătoare /167/.

II.2.3.3.3. Modelul Kwei

Kwei /168/ a extins relația Gordon-Taylor cu un termen quadratic care trebuia să dea măsura interacțiunilor specifice dintre componentii amestecului:

$$Tg = \frac{w_1 Tg_1 + Kw_2 Tg_2}{w_1 + Kw_2} + qw_1 w_2 \quad (27)$$

Parametrii K și q sunt ambii constante de corelare; K nu mai semnifică însă, ca și în relația Gordon-Taylor, raportul coeficienților de dilatare la temperatura de tranziție; parametrul q este definit prin relația:

$$q = \frac{2f}{2k} [E_{12} - 0,5(E_{11} + E_{22})] \quad (28)$$

În care k este constanta lui Boltzmann, f este un factor de dispersie care depinde de gradul de amestecare al componentilor și de influența vecinilor, iar E_{ij} sunt energiile contactelor de tip ij /169/.

Prin termenul din paranteză, q ilustrează intensitatea interacțiunii. Când q este pozitiv energia în exces la amestecare este pozitivă și temperatura de vitrifiere a amestecului este mai mare decât valoarea dată de regula aritmetică a aditivității.

Forma curbei obținute din ecuația (28) depinde de valorile parametrilor K și q. Când K este unitar, curba este convexă sau concavă după cum q este pozitiv sau negativ. Când K și q au valori nenule și neunitare curba are forma literei „S” și prezintă un extrem. Aceasta înseamnă că sistemul trece dintr-o stare de stabilitate sporită într-una de instabilitate a energiei catenei. În matricea amorfă cele două stări corespund unei morfologii moleculare diferite. La punctul de inversiune care corespunde punctului de inflexiune din diagrama $Tg=f(\text{compoziție})$ continuitatea fazelor se modifică. Asemenea sisteme au o mare tendință de separare de fază.

II.2.3.3.4. Modelul Brekner - Schneider

Schneider și colaboratorii au elaborat pentru amestecuri de polimeri un model complex care include atât contribuția interacțiunilor specifice, cât și influența vecinilor asupra unui contact. Rezultatul este o virială de ordinul trei care conține constanta K din ecuația Gordon-Taylor și doi parametri de corelare K_1 și K_2 care caracterizează pe de o parte heterointerațiunea în comparație cu homointerațiunea componentelor amestecului, iar pe de altă parte influența vecinilor asupra contactelor /170-174/.

Raționamentul face uz de probabilitățile de contact și de energiile specifice înmagazinate în contacte.

Admițând că distribuția volumului liber și astfel și mobilitatea conformațională în amestecurile de polimeri sunt dependente de interacțiunile specifice dintre componente, temperatura de tranziție a amestecurilor de polimeri compatibili depinde de frecvența hetero- și homocontactelor. Conform teoriei rețelei a soluțiilor regulate de polimeri, numărul total al contactelor este constant. Acesta este corelat

cu fracția de volum și nu cu cea molară a componentilor. Considerând numai contribuția contactelor de suprafață directe se poate scrie:

$$P = E_{11}(1-\varphi)^2 + 2E_{12}(1-\varphi)\varphi + E_{22}\varphi^2 \quad (29)$$

în care φ este fracția volumică a polimerului cu temperatura de vitrifiere mai mare, P este proprietatea medie per contact, iar E_{ij} sunt parametri care descriu contribuția tipului de contact asupra proprietății P definită conform teoriei Flory-Huggins /132/:

$$P = \frac{2P^*}{z(N_1 + N_2)} \quad (30)$$

unde P este o proprietate extensivă a sistemului, z - numărul de coordinație al rețelei, iar $N_1 + N_2$ - numărul total de locuri al rețelei. Dacă P devine temperatura de tranziție a sistemului atunci parametrul E este energia termică critică înmagazinată într-un contact. Această energie este depășită la T_g permițând rearanjarea conformațională însoțită de creșterea volumului liber. E nu depinde numai de interacțiunile specifice de contact entalpic ci și de caracteristici specifice de component, mai ales de barierele de energie conformațională. Influența vecinilor nu a fost deocamdată luată în considerare.

Tinând cont de condițiile limită, pentru:

$$\varphi = 0 \Rightarrow P = Tg_1 \Rightarrow E_{11} = Tg_1$$

$$\varphi = 1 \Rightarrow P = Tg_2 \Rightarrow E_{22} = Tg_2$$

și rearanjând, ecuația (29) devine:

$$\frac{Tg - Tg_1}{Tg_2 - Tg_1} = \frac{P - E_{11}}{E_{22} - E_{11}} = (1 + K_1)\varphi - K_1\varphi^2 \quad (31)$$

unde:

$$K_1 = \frac{2E_{12} - (E_{11} + E_{22})}{E_{22} - E_{11}} = \frac{2E_{12} - (E_{11} + E_{22})}{Tg_2 - Tg_1} \quad (31a)$$

Este evident că parametrul K_1 dă o măsură a deviației de la regula aditivității datorită diferenței între contribuția hetero- și homocontactelor asupra T_g a amestecului.

Situația expusă este ideală datorită neconsiderării efectului vecinilor asupra contactului. Ea este valabilă numai în cazul interacțiunilor slabe. Un model realist trebuie să ia în considerare cel puțin efectul primilor vecini asupra contactului.

Influența vecinilor asupra contactului este caracterizată prin mărimea e_{ij-k} ($i=j$ sau $i \neq j$ și $k=i$ sau $k \neq j$), e reprezentând efectul global al unui vecin asupra contactului ij . Luând în considerare acest aspect relația (29) devine:

$$P = (1-\varphi)^2 [E_{11} + (1-\varphi)e_{11-1} + \varphi e_{11-1}] + 2\varphi(1-\varphi) [E_{12} + (1-\varphi)e_{12-1} + \varphi e_{12-2}] + \varphi^2 [E_{22} + (1-\varphi)e_{22-1} + \varphi e_{22-2}] \quad (32)$$

sau prin rearanjare: (33)

$$P = (1-\varphi)^2 [(E_{11} + e_{11-1}) + (e_{11-2} - e_{11-1})\varphi] + \varphi(1-\varphi) \{ [(E_{12} + e_{12-1}) + (e_{12-2} - e_{12-1})\varphi] + [(E_{12} + e_{12-2}) + (e_{12-1} - e_{12-2})(1-\varphi)] \} + \varphi^2 [(E_{22} + e_{22-2}) + (e_{22-2} - e)]$$

Suma $E_{i-i} = E_{ii} + e_{i-i}$ caracterizează contribuția asupra proprietății P a homocontactului învecinat cu un vecin de același tip, adică proprietatea componentului pur i , în timp ce diferența $e^*_{i-j} = e_{i-j} - e_{i-i}$ reprezintă efectul înlocuirii unui vecin cu altul diferit. Parametrul e^* include de asemenea redistribuirea volumului liber datorită contactelor de suprafață. Evident $e^*_{12-1} = -e^*_{12-2}$. Parametrul E_{ij-k} reprezintă fracția de energie termică înmagazinată în contactul ij învecinat cu k care este depășită la T_g . Parametrul e^*_{ij-k} reprezintă variația acestei energii ca urmare a substituirii unui tip de vecin cu celălalt.

Utilizând noile condiții limită, pentru:

$$\varphi = 0 \Rightarrow E_{11-1} = E_{11} + e_{11-1} = Tg_1$$

$$\varphi = 1 \Rightarrow E_{22-2} = E_{22} + e_{22-2} = Tg_2$$

și rearanjând se obține expresia:

$$\frac{Tg_2 - Tg_1}{Tg_2 - Tg_1} = (1 + K_1)\varphi - (K_1 + K_2)\varphi^2 + K_2\varphi^3 \quad (34)$$

În ecuațiile de mai sus, fracțiile volumice sunt exprimate la temperatura de vitrifiere a amestecului. Ele sunt deci dependente de temperatură. Dar așa cum au arătat Gordon și Taylor, admitând continuitatea volumului sau a volumului liber la T_g , fracțiile volumice pot fi înlocuite cu fracții masice.

Ecuția Gordon-Taylor:

$$Tg = \frac{w_1 Tg_1 + Kw_2 Tg_2}{w_1 + Kw_2} \quad (35)$$

poate fi rearanjată sub forma:

$$\frac{Tg - Tg_1}{Tg_2 - Tg_1} = \frac{Kw_2}{w_1 + Kw_2} = w_{2c} \quad (36)$$

unde w_{2c} definit mai sus, respectiv $w_{1c} = w_1/(w_1 + Kw_2)$ sunt fracții masice corectate. Utilizându-le în ecuația (34) se obține forma finală a ecuației Brekner-Schneider:

$$\frac{Tg - Tg_1}{Tg_2 - Tg_1} = (1 + K_1)w_{2c} - (K_1 + K_2)w_{2c}^2 + K_2w_{2c}^3 \quad (37)$$

K_1 depinde preponderent de diferența dintre energiile de interacțiune dintre hetero- și homocontacte, dar include și influența vecinilor, deoarece în cazul heterocontactelor homovecinătatea este exclusă. Sunt deci considerate variații ale entropiei datorate redistribuirii conformaționale în vecinătatea heterocontactelor.

$$K_1 = \frac{(E_{12-1} - E_{11-1}) + (E_{12-2} - E_{22-2}) + (e_{12-1} - e_{12-2}) + (e_{11-2} - e_{11-1})}{Tg_2 - Tg_1} \quad (38)$$

E_{11-1} și E_{22-2} caracterizează comportarea componentilor puri. E_{12-1} și E_{12-2} reprezintă interacțiunile hetero- în vecinătățile exclusive 1 sau 2. Termenul $(e_{12-1} - e_{12-2})$ ilustrează substituirea unui vecin 2 cu un vecin 1 în preajma unui heterocontact. Celălalt termen $(e_{11-2} - e_{11-1})$ rezultă din asimetria ecuației (34)

Valori K_1 pozitive indică efecte energetice superioare ale heterocontactelor față de homocontacte, pe când valori negative sugerează contribuții entropice preponderente datorită rearanjărilor conformaționale în vecinătatea heterocontactelor. Când K_1 este pozitiv temperatura de vitrifiere a amestecului este superioară celei estimate prin regula aditivității. Aceasta se explică prin împachetarea mai strânsă a lanțurilor datorită efectelor de orientare.

K_2 include numai efectele legate de schimbarea tipului vecinului asupra heterocontactului.

$$K_2 = \frac{(2e_{12-1} - e_{11-1} - e_{22-1}) - (2e_{12-2} - e_{11-2} - e_{22-2})}{Tg_2 - Tg_1} \quad (39)$$

Primul termen reprezintă diferența dintre influența componentului 1 ca și vecin asupra hetero- și homocontactelor, iar al doilea termen influența componentului 2.

Valori $K_2 \neq 0$ sunt tipice pentru curbe $Tg=f(\text{compoziție})$ asimetrice sau de forma literei „S”.

Aditivitatea simplă este caracterizată de condiția $K_1=K_2=0$, adică de ecuația Gordon-Taylor care poate fi considerată ca și primul termen al virialei. Ea indică compensarea contribuțiilor efectelor energetice și entropice.

Prin prisma conceptului virial ecuația Kwei poate fi considerată ca o virială de ordinul doi. Ea poate fi pusă sub forma:

$$\frac{Tg-Tg_1}{Tg_2-Tg_1} = (1+K_1)w_2c - K_1w_2^2 \quad (40)$$

Astfel semnificația parametrului q devine:

$$q = \frac{KK_1(Tg_2-Tg_1)}{(w_1+Kw_2)^2} \quad (41)$$

II.2.3.3.5. Modelul DiMarzio

Modelul a fost dedus pe baza teoriei termodinamice și a fost destinat amestecurilor de polimeri /175/

$$Tg = B_1Tg_1 + B_2Tg_2 \quad (42)$$

B_i este fracția de legături flexibile a componentului i . O legătură este considerată flexibilă când prin rotația ei se modifică conformația moleculei. Legături flexibile pot exista atât în catena principală cât și în grupele laterale.

Fracția de legături flexibile poate fi exprimată în funcție de fracțiile masice și de numărul de legături flexibile existente pe un mer.

Intr-o exprimare mai generală ecuației i se adaugă un termen suplimentar responsabil pentru variația volumului ca urmare a heterointeracțiunilor:

$$Tg = B_1Tg_1 + B_2Tg_2 + K_m B_1 B_2 (Tg_1 - Tg_2) (Vg_1 - Vg_2) \quad (43)$$

K_m este un parametru arbitrar a cărui valoare se determină în cazul celei mai bune concordanțe a ecuației cu datele experimentale.

Ecuația nu are capacitate de predicție deoarece constanta K_m nu poate fi determinată pe alte considerente /176/. Este și cazul constantelor b , respectiv q , din ecuațiile Jenckel-Heusch, respectiv Kwei.

II.3. TRANZITIA β

II.3.1. Caracterizarea tranziției β

Tranziția β este prima tranziție care decurge sub temperatura de vitrifiere. În pofida numeroaselor studii asupra mobilității moleculare în polimerii solizi, mărirea segmentelor care determină tranziția precum și amplitudinea mișcărilor de relaxare rămân în continuare neclare /232/. Așa-numitul fenomen de îmbătrânire fizică a polimerilor este principalul factor perturbator /177/.

Prin răcirea topiturii unui polimer sub temperatura de vitrifiere se înregistrează o creștere spectaculoasă a viscozității și modului, ca urmare a scăderii drastice a mobilității moleculare. După procesul de răcire, macromoleculele pot să nu atingă starea de echilibru conformațional. De aceea, în timp, vor avea loc rearanjări moleculare și mișcări cooperative prin care polimerul va evolua spre starea de echilibru. Ca urmare, proprietățile fizico-mecanice ale polimerilor răciți brusc (căliți) se vor modifica în timp, adică polimerul va îmbătrâni fizic /178-180/. Imbătrânirea fizică decurge în intervalul de temperatură T_{α} - T_{β} complicând observarea și studiul tranziției β /181/. S-a constatat că îmbătrânirea deplasează tranziția α spre temperaturi mai mici și tranziția β spre temperaturi mai mari /192/.

Comparativ cu tranziția vitroasă, tranziția β este mult mai puțin intensă și decurge într-un interval termic mai larg. Lățimea maximului β măsurată la jumătatea înălțimii este dublă față de cea a maximului α /182,183/. La frecvența de 1 ciclu/secundă maximul β se întinde pe un interval termic de 150°C /184/. Diferența este dată de lungimea segmentelor de lanț care se relaxează în timpul celor două tranziții, determinată evident de modificarea volumului liber al polimerului. Sub T_g volumul liber al polimerului se reduce atât de mult încât mișcarea segmentelor de catenă cuprinzând cel puțin câteva zeci de unități structurale devine imposibilă. Astfel se „îngheață” stări de neechilibru cu atât mai intense cu cât răcirea polimerului a fost mai rapidă. Totuși, sub T_g mobilitatea nu se anulează complet. Ea devine doar foarte mică. Tranziția β a fost corelată cu diferite mișcări ale unor porțiuni mici ale macromoleculii: mișcarea de rotație a grupelor laterale (de exemplu a grupei fenil în cazul polistirenului) /185-187/, rotația cu un unghi mai mare decât 90° a unor segmente din catena principală în jurul axei lanțului /202/, mișcarea de vibrație a catenei principale /188/, vibrația internă a grupelor laterale /189/, mișcarea de tip „arbore cotit” a unor segmente scurte ale catenei principale /190/, mișcare de relaxare locală a catenei /191/. „Înghețarea” acestor mișcări sub T_{β} implică eliminarea oricărei relaxări sau modificări de volum liber /181/. Această ipoteză nu este general acceptată. În urma unor măsurători dilatometrice, Lee și colaboratorii au demonstrat că recuperarea volumului decurge și sub T_{β} , indicând existența rearanjărilor moleculare și a mișcărilor cooperative. Căderea sub T_{β} nu determină înghețarea volumului liber în exces, prin urmare volumul specific variază liniar cu temperatura. În concluzie, autorii consideră că tranziția β are un caracter pur cinetic, spre deosebire de tranziția α considerată pur termodinamică /192/.

Diferențierea tranzițiilor α și β a fost făcută chiar și în cadrul teoriei volumului liber. Potrivit părerii lui Bueche tranziția α este determinată de variația mediei volumului liber al polimerului, pe când tranziția β este corelată cu fluctuația volumului

liber /193/. Aici sunt considerate „unitățile mobile secundare“. Volumul lor pe unitatea mobilă V se numește volum de rearanjare. Pentru ca mișcarea unităților mobile secundare să poată avea loc ele necesită o fluctuație de volum liber dV /194/. Tot pe considerente de volum liber diferențiază și Yeh tranzițiile α și β : mișcarea cooperativă a segmentelor lungi de lanț - tranziția α - depinde de volumul liber total, pe când mișcarea segmentelor scurte este dictată de un alt fel de volum liber, creat sau nu de către polimer /203/.

În același context, din date de analiză termică dinamic-mecanică, rezultă că variația factorului de deplasare cu temperatura ($\log a_T = f(1/T)$) este de tipul expresiei W-L-F în cazul tranziției α și de tip Arrhenius în cazul tranziției β /204/.

Policlorura de vinil suferă tranziția β în jurul temperaturii de -50°C /195/. Ea a fost pusă în evidență pentru prima dată de către Fuoss într-un spectru de relaxare dielectrică /196/, respectiv de către Schmieder și Wolf în spectrul de relaxare dinamic-mecanică /197/. În cele două tipuri de spectre maximele de absorbție apar, pentru aceeași frecvență, la temperaturi apropiate și au aproximativ aceeași lățime. Se poate deci admite că tranzițiile au aceeași origine, adică sunt determinate de același tip de mișcare a macromoleculilor /198-201/. Pentru energia aparentă de activare a tranziției β se propun valori apropiate: 15,7 kcal/mol /205/, 14,8 kcal/mol /206/ și 14,3 kcal/mol /207/.

Tranziția β a fost atribuită mai multor cauze. Mai întâi, ca și în cazul altor polimeri, tranziția β a fost atribuită impurităților. Ulterior s-a încercat corelarea sa cu mișcarea lanțurilor de PVC. Bueche a presupus că ea se datorează regiunilor cristaline din PVC /208/. Nielsen a corelat-o cu mișcarea capetelor de lanț /209/. Această ipoteză a fost combătută de către Ishida, care a demonstrat că masa moleculară a polimerului și prin urmare concentrația capetelor de lanț nu afectează maximul pierderilor dielectrice /210/. Datorită concentrației lor extrem de reduse în PVC - cca. 0,5 ramificații lungi și 5 grupe clorometil la 1000 unități monomere /211/ - grupele laterale nu au fost luate în discuție. A urmat, firesc, încercarea de a corela tranziția β cu mișcarea lanțului macromolecular.

S-a presupus totuși că ar trebui să fie vorba de o mișcare diferită de cea care generează tranziția α /212/. McCall opinează că este vorba despre o rotație împiedicată a lanțurilor în jurul axei lor /199/. Sauer și Woodward au pledat pentru oscilația de rotație a grupelor metilenice /213/. Kaestner a presupus că tranziția β provine din transpoziția difuzională a unei unități monomere a lanțului /214/. Boyer a considerat că, asemenea majorității polimerilor liniari, tranziția s-ar datora rotației împiedicate a segmentelor de lanț cu lungimea de două legături coliniare, în genul arborelui cotit /203/. Yamafuji a atribuit maximul β mișcării de torsiune a lanțului principal în zona dipolilor C-Cl /215/. Pezzin a combătut teoria lui Yamafuji. În concepția sa, mișcările moleculare responsabile pentru maximul β nu sunt influențate de distribuția locală a atomilor de clor de-a lungul lanțului, ci sunt fie de natură cooperativă, fie generate de un proces de asociere-disociere puternic afectat de interacțiuni intermoleculare care depind mai degrabă de numărul total al grupelor C-Cl din lanț decât de dispoziția acestora /216/. Astfel Pezzin adoptă ipoteza lui Andrews referitoare la atribuirea tranziției β în polimeri unor procese reversibile de asociere-disociere în care legăturile secundare de tipul celor de hidrogen sau dipol-

dipol sunt slăbite /217/. Restabilirea legăturilor de hidrogen are loc de obicei prin încălzire lentă peste $T\beta$. Ea devine completă în apropierea $T\alpha$ /202/.

Unii cercetători au detectat chiar două tranziții β . Pe lângă tranziția de la -50°C a fost pusă în evidență o alta în jurul temperaturii de 0°C /197,218,219/. Kakutani și Asahima au atribuit tranziția la temperatură joasă (β_2) mișcărilor moleculare în zonele amorfe ale PVC și pe cea la temperatură înaltă (β_1) mișcărilor în zonele cristaline. Ei au calculat și energiile aparente de activare ale celor două tranziții: $E_1=16$ kcal/mol, $E_2=10,7$ kcal/mol. De asemenea, măsurătorile lor dielectrice au arătat că tranziția β_1 se reduce în intensitate prin hidrogenare, iar β_2 prin clorurare.

II.3.2. Antiplastifierea

Cantități reduse de plastifiant (<20% masă) provoacă modificări neașteptate ale proprietăților fizico-mecanice ale polimerilor amorfi /220-227/ sau cu un grad scăzut de cristalinitate /228/:

- creșterea modulului de elasticitate
- creșterea rezistenței la întindere
- apariția caskanței, adică reducerea rezistenței la impact și a alungirii la rupere
- dispariția tranziției β
- nerespectarea legii aditivității de către amestecul polimer-plastifiant
- scăderea coeficientului de dilatare termică în volum
- comportarea anormală a capacității calorice

Fenomenul a fost observat încă din anii '30, dar a început să fie studiat temeinic abia după 1950.

Termenul „antiplastifiere” a fost propus de către Jackson și Caldwell, care au observat că la adăugarea în policarbonați a unor cantități reduse (0-20% masă) de substanțe polare se obțin efecte inverse plastifierii, și anume creșterea modulului și scăderea rezistenței la impact /228/.

Aceleași efecte se observă și în PVC ușor plastifiat /229,230/. În condiții de antiplastifiere modulul și rezistența la întindere înregistrează valori maxime, iar rezistența la impact și alungirea la rupere valori minime /231/.

Deși antiplastifierea PVC a fost intens studiată, nu există încă o teorie unanim acceptată asupra cauzelor care o determină /232/.

În continuare sunt prezentate principalele ipoteze asupra cauzelor care determină antiplastifierea.

II.3.2.1. Creșterea cristalinității PVC ușor plastifiat

Cel mai vechi mecanism propus pentru explicarea antiplastifierii atribuie unor cantități mici de plastifiant capacitatea de a ordona - prin mobilizare - segmente de lanțuri împachetate aleator /233/. Ordonarea a fost detectată prin difracție de raze X. Tot atunci s-a descoperit că fragilitatea dispare prin încălzire urmată de calire, dar

reapare prin temperare. Ipoteza antiplastifierii prin cristalizare a fost și este susținută în continuare de mulți cercetători.

Lebedev a examinat probe de PVC ușor plastificate prin spectroscopie IR și difracție de raze X. Prima metodă a indicat un maxim al cristalinității la un conținut în plastifiant (DEHP) de 5-10%, iar a doua la un conținut de 15-20%. Lebedev a atribuit modificarea proprietăților mecanice creșterii cristalinității /234/.

Shtarkman a atribuit antiplastifierea post-organizării PVC pe care a imaginat-o astfel: zonele cristaline sunt mai dense decât cele amorfă. Dezordinea statistică a acestora din urmă împiedică ordonarea. Plastifiantul pătrunde în zonele amorfă și mărește mobilitatea macromoleculor. Părți ale acestora vor trece în zonele cristaline. Astfel zonele amorfă se afânează și devine posibilă ordonarea parțială a segmentelor de macromoleculor rămase /235/.

May și colaboratorii au studiat probe de PVC plastificate cu 0,2% DEHP prin WAXD și au observat maximul de cristalinitate la un conținut de 0,25% plastifiant /236/.

Un studiu asupra corelației dintre cristalinitate și antiplastifiere a fost publicat recent de către Guerrero /237/. Modulul PVC plastifiat cu tricrezilfosfat (TCP) atinge maximul la un conținut de 8-10 phr plastifiant. Deși în domeniul studiat de concentrație al TCP (0-18 phr), difracția de raze X nu a evidențiat modificarea cristalinității, totuși mecanismul antiplastifierii prin cristalizare este susținut prin aceea că tratamentele care reduc cristalinitatea PVC plastifiat - clorurarea și călirea - elimină antiplastifierea. Curios este faptul că, după păstrare la temperatura camerei, antiplastifierea reapare în probele călite, ca și cum s-ar produce o cristalizare la rece. Acest fenomen este deocamdată inexplicabil. În orice caz, Guerrero face o observație interesantă, și anume că simpla prezență a plastifiantului nu determină antiplastifierea. Plastifiantul trebuie să fie prezent în amestec în timpul răcirii amestecului, când se produce cristalizarea. De aceea amestecurile PVC-plastifiant obținute din soluție, fără încălzire-răcire, nu prezintă antiplastifiere. Pe de altă parte, deoarece interacțiunea PVC-plastifiant există indiferent de temperatură, dar antiplastifierea nu, Guerrero concluzionează că nu interacțiunea PVC-plastifiant este cauza antiplastifierii ci interacțiunea PVC-PVC, prin cristalite, al căror număr crește la răcire. Dealtfel, conform unor păreri anterioare lucrării lui Guerrero este posibil ca plastifiantul să mărească cristalinitatea prin așa-numitul efect de „cristalizare indusă de solvent” /238,239/.

Mecanismul antiplastifierii prin cristalizare nu este general acceptat. Există două puternice argumente contra. Pe de o parte, spectroscopia IR și de raze X nu oferă dovezi concludente ale modificării cristalinității prin adăugarea unor cantități mici de plastifiant, iar pe de altă parte tranziția β nu este influențată de cristalinitatea inițială a PVC, care poate fi prestabilită prin temperatura de polimerizare sau prin tratamente termice ulterioare polimerizării /240/.

II.3.2.2. Ocuparea volumului liber al PVC de către plastifiant

Conform teoriei izovolumului liber, fracția de volum liber a polimerilor este o constantă /241-245/. Plastifiantii crează volum liber în exces, deci prin plastifiere volumul liber al PVC crește. Mai mult deductiv a rezultat apoi ipoteza că în concentrații care produc antiplastifierea plastifiantii ocupă volumul liber al PVC

împiedicând astfel mișcarea macromoleculor /246-252/. Ipoteza este susținută prin densificarea care însoțește uneori antiplastifierea /253-256/, respectiv prin abaterea semnificativă a volumului amestecului de la valoarea conformă regulii aditivității /250,251/. Referitor la localizarea plastifiantului în polimer există mai multe opinii. Belousov și Kozlov atribuie PVC o structură heterogenă alcătuită din clusteri și zone intercluster. Volumul liber se crează în zonele intercluster. La antiplastifiere plastifiantul ar ocupa zonele intercluster /222,257/. Anderson consideră că intensitatea antiplastifierii este dependentă de masa moleculară a polimerului, astfel că ea poate fi determinată de efectul de capăt de lanț. În zonele capetelor de lanț există goluri mici pe care plastifiantul le umple provocând antiplastifierea. Golurile mari existente de-a lungul lanțului sunt mai greu accesibile și se ocupă doar la concentrații mari de plastifiant, adică în condiții de plastifiere. Deci, prin adăugarea de plastifiant în polimer, densitatea numerică a golurilor scade în condiții de antiplastifiere și apoi crește în condiții de plastifiere. Volumul liber evoluează similar /252/.

Scăderea volumului liber la antiplastifiere este acceptată de unii cercetători numai în ipoteza că este vorba despre un tip de volum liber diferit de cel a cărui modificare determină tranziția vitrosă /240/. De asemenea, ea este acceptată de mulți dintre adepții interacțiunii PVC-plastifiant, care presupun că plastifiantul se localizează în urma interacțiunii cu polimerul. Alții, utilizând argumentul că la temperare sau densificare, unde volumul liber variază de asemenea, tranziția β nu este afectată, nu acceptă teoria volumului liber prezentată mai sus /194/. Ei consideră fluctuațiile de volum liber responsabile pentru antiplastifiere, opinând că există o dependență directă între intensitatea relaxării β și fluctuațiile de volum.

Fracția de volum liber în stare vitrosă depinde totuși de tratamentul termic /258/. Boyer a definit chiar un „grad de sticlă” /203/. Tratamentul termic influențează însă tranziția β într-un mod diferit de cel al plastifiantilor: prin tratament termic tranziția β se deplasează spre temperaturi mai mari, contrar efectului plastifiantilor /207/.

II.3.2.3. Suprimarea tranziției β a PVC

Metodele experimentale uzuale de studiu a tranziției β sunt analiza termică dinamic-mecanică (DMA) și analiza dielectrică. În spectrele de relaxare dinamic-mecanice și dielectrice, tranziția β se evidențiază printr-un maxim al tangentei unghiului de pierdere. Prin adăugarea unor cantități mici de plastifiant maximul tan δ se aplatizează și apoi dispare complet. Modificarea maximului începe cu ramura sa dreaptă. Suprimarea sa a fost corelată cu fenomenul de antiplastifiere.

Bohn a observat în spectrele dinamic-mecanice dispariția tranziției β prin plastifiere /205/. Concomitent, modulul elastic crește. Cazașta polimerului a fost pusă pe seama suprimării relaxării moleculare a PVC.

Pizzoli și colaboratorii au observat dispariția picului β , la un conținut de cca. 20% masă plastifiant, corespunzând aproximativ unui raport de 20 meri PVC la un mol de plastifiant. În concepția lor tranziția β este determinată de o mișcare cooperativă de-a lungul lanțului și nu de mișcări locale ale unor grupuri mici de atomi /240/.

Suprimarea tranziției β a fost pusă în evidență și în spectrul de pierderi dielectrice /281,282/. Autorii au atribuit-o schimbării conformației macromoleculor de PVC. Tranziția β se aplatizează și se deplasează spre temperaturi mai mici la creșterea presiunii /259-261/. Este cunoscut că volumul liber scade cu creșterea presiunii. Se poate deci presupune că mărirea volumului liber favorizează relaxarea în starea vitrosă prin reducerea frecării interne.

II.3.2.4. Interacțiunea PVC-plastifiant

Majoritatea cercetătorilor atribuie suprimarea tranziției β interacțiunii PVC cu moleculele plastifiantului.

Ghersa consideră că rigidizarea, în condiții de antiplastifiere, este cauzată de formarea unor legături între plastifianții polari și PVC /262/.

Bohn atribuie casața PVC ușor plastifiat solvării de către plastifiant a macromoleculor din domeniile amorfe /205/.

Prin spectroscopie IR, Benedetti și colaboratorii au ajuns la concluzia că heterointeracțiunea PVC-DBP prevelează asupra homointeracțiunii DBP-DBP /280/.

Studii RMN au demonstrat că interacțiunea PVC-plastifiant este maximă la un conținut de 8-10% TCP și respectiv 1-3% DBP /263/.

În sistemul ternar PVC-DEHP-stearat de calciu (CaSt), conținând 1% CaSt și o proporție crescătoare de DEHP, la concentrații mici ale plastifiantului predomină interacțiunea PVC-CaSt. Abia de la 30% plastifiant în amestec acesta începe să interacționeze cu PVC, substituind CaSt care cristalizează /264/.

Kinjo și Nakagawa au atribuit suprimarea tranziției β interacțiunii de tip dipol-dipol dintre PVC și plastifiant. În concepția lor, cantități mici de plastifiant măresc densitatea de energie coezivă /207/ care la rândul ei depinde de coeficientul de temperatură al volumului specific sau de coeficientul de dilatare termică. Cantități mici de plastifiant determină scăderea coeficientului de temperatură al volumului specific, deci creșterea densității de energie coezivă.

O ipoteză nouă dedusă pe baza unor studii spectroscopice FTIR și RMN atribuie antiplastifierea interacțiunii specifice puternice dintre plastifiant și structurile mmr situate la capătul secvențelor izotactice, interacțiunea împiedicând mișcarea acestor structuri /265-269/.

Tager a contestat termenul „antiplastifiere”, considerând că și în cantități mici plastifiantul plastificază /270/. Modificarea curioasă a proprietăților fizico-mecanice a fost explicată prin inducerea de către plastifiant a formării unor structuri de solvatare orientate /271-273/.

În urma unor măsurători dinamic-mecanice, Kim și colaboratorii propun o corelare mai puțin obișnuită. Ei atribuie antiplastifierea reducerii volumului liber al PVC prin interacțiuni dipol-dipol între PVC și plastifiant. Tot ei semnalează dispariția antiplastifierii peste T_g , arătând că mobilitatea macromoleculor este suprimată numai sub T_g /274/. Fenomenul a fost semnalat și de către Mascia, în opinia căruia antiplastifierea apare doar atunci când predomină contribuția răspunsului elastic determinat de creșterea forțelor intermoleculare /275/.

Suprimarea tranziției β nu a fost atribuită doar interacțiunii PVC-plastifiant. Cialîh și colaboratorii o pun pe seama post-organizării PVC ușor plastifiat /276,277/.

Din exemplele citate reiese că mecanismul antiplastifierii nu este pe deplin elucidat. Nici una dintre ipoteze nu prezintă argumente decisive. Din păcate tocmai ipotezele cele mai plauzibile - cristalizarea și heterointerațiunea - nu pot fi probate prin rezultate experimentale convingătoare. În plus, teoria antiplastifierii ar trebui să dea un răspuns mulțumitor și în chestiunile suprimării tranziției β și a dispariției antiplastifierii peste T_g .

Nu există unanimitate nici în privința eficacității plastifianților în antiplastifiere. Unii cercetători afirmă că suprimarea tranziției β - prin suprapunerea picului α - se produce mai repede în cazul plastifianților mai eficienți (DEHA) /205,278/. Majoritatea înclină spre părerea lui Kinjo și Nakagawa: capacitatea plastifianților de a produce antiplastifierea este inversă eficienței lor ca și plastifianți /207/. În seria plastifianților uzuali capacitatea de antiplastifiere și densitatea de energie coezivă scad în ordinea: TCP>BBP>DEHP>DBS>DOS. În orice caz, influența structurii plastifianților asupra tranziției β este mult mai puțin specifică decât în cazul tranziției vitroase.

Unanim acceptate sunt observațiile că plastifianții polimeri nu produc antiplastifiere și că fenomenul este mai intens la PVC emulsie în comparație cu PVC suspensie /279/.

PARTEA A II-A

CAPITOLUL III. STUDIUL DEPENDENȚEI T_g - COMPOZITIE PENTRU AMESTECURILE PVC-PLASTIFIANT UTILIZAND METODA DSC SI ECUATIA BREKNER-SCHNEIDER

III.1. INTRODUCERE

Policlorura de vinil este un polimer unic prin capacitatea sa de a îngloba mari cantități de plastifiant și materiale de umplură. Funcție de cantitatea și de structura chimică a plastifianților încorporați se obțin amestecuri care prin fuziune prezintă o mare diversitate de proprietăți mecanice și electrice. Deși procesul de plastifiere este cunoscut și aplicat practic de multă vreme, mecanismul său nu este pe deplin elucidat. Modul în care structura plastifiantului influențează proprietățile PVC plastifiat a fost dedus prin corelarea sa cu caracteristicile fizico-mecanice și electrice, respectiv cu criteriile specifice de eficiență și compatibilitate.

Amestecurile PVC-plastifiant prezintă particularitatea că variațiile $T_g=f(\text{compoziție})$ urmează - datorită interacțiunilor specifice dintre componente - o funcție discontinuă, aparent formată din două funcții continue care se intersectează într-un punct critic numit „cusp”.

Dintre modelele teoretice elaborate pentru studiul acestor variații, cea mai bună corelare cu datele experimentale o realizează, așa cum s-a arătat, ecuațiile lui Righetti și colaboratorii, deduse pe baza modelului Couchman.

Modelul propus de Righetti se limitează la confirmarea datelor experimentale. El nu are capacitate de predicție. Mai mult, nu s-a acordat nici o importanță plastifiantului. Or, este de presupus că structura acestuia influențează localizarea și intensitatea

cusp-ului, precum și alura globală a funcției $T_g=f(\text{compoziție})$.

În această lucrare se abordează studiul variației $T_g=f(\text{compoziție})$ pornind de la recunoașterea rolului important al interacțiunilor specifice PVC-plastifiant în amestec. Ponderea și intensitatea lor este determinată de structura plastifiantului, prin urmare variația $T_g=f(\text{compoziție})$ va purta amprenta sa. Pentru corelarea datelor experimentale s-a ales modelul Brekner-Schneider formulat de autori pentru amestecurile de polimeri. Utilizarea sa, în premieră, la studiul amestecurilor PVC-plastifiant se justifică prin similitudinea criteriilor de miscibilizare ale amestecurilor PVC-plastifiant respectiv polimer-polimer. Cei doi parametri ai modelului permit caracterizarea și compararea plastifianților.

Temperaturile de vitrifiere ale amestecurilor au fost determinate prin DSC, metodă precisă, utilizată de majoritatea cercetătorilor care au abordat studiul variației $T_g=f(\text{compoziție})$ în cazul amestecurilor binare.

Noutatea acestui studiu o constituie încercarea de a corela proprietățile PVC plastifiat cu structura plastifiantului sub aspectul dependenței $T_g=f(\text{compoziție})$.

III.2. PROGRAMUL EXPERIMENTAL

La prepararea amestecurilor PVC-plastifiant s-a folosit un sort de PVC furnizat de firma Fluka, cu următoarele caracteristici:

- valoare: $K = 69-71$
- masă moleculară: 90.000
- $T_g = 82,54^\circ\text{C}$ (355,7K)

Plastifianții utilizați sunt prezentați în tabelul 1. Ei provin de la firmele producătoare sau au fost sintetizați în laborator. Toți plastifianții au prezentat o puritate de minim 99,5%.

Temperaturile de vitrifiere ale PVC, plastifianților, și amestecurilor PVC-plastifiant au fost determinate cu un aparat DSC-7 (Perkin-Elmer) utilizând ca și standarde de calibrare a temperaturii indiu și ciclohexan. Temperatura de vitrifiere s-a calculat prin metoda punctului de inflexiune. Reproducibilitatea măsurătorilor a fost foarte bună. Diferența între valorile a două măsurători succesive a fost în toate cazurile sub 1%. Ca și valoare a T_g s-a adoptat media aritmetică a valorilor experimentale.

Măsurătorile au fost efectuate cu trei programe diferite:

- programul experimental pentru PVC:




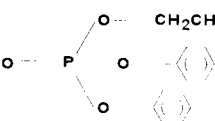

- cântărire cca. 20 mg
- încălzire de la 20°C la 120°C cu o viteză de $10^\circ\text{C}/\text{minut}$
- răcire de la 120°C la 20°C cu o viteză de $100^\circ\text{C}/\text{minut}$
- încălzire de la 20°C la 120°C cu o viteză de $10^\circ\text{C}/\text{minut}$.

- programul experimental pentru plastifianți:


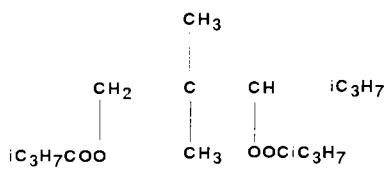
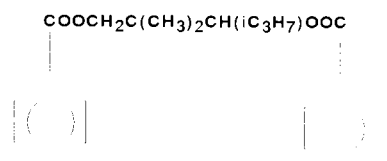
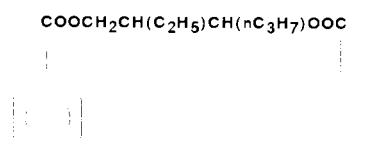
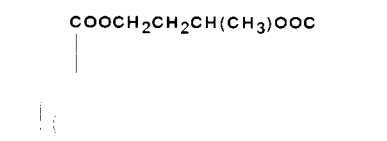
- cântărire cca. 20 mg
- răcire de la 20°C la -140°C cu o viteză de $100^\circ\text{C}/\text{minut}$
- temperare la -140°C timp de 5 minute
- încălzire de la -140°C la 0°C cu o viteză de $10^\circ\text{C}/\text{minut}$
- răcire de la 0°C la -140°C cu o viteză de $100^\circ\text{C}/\text{minut}$
- temperare la -140°C timp de 5 minute
- încălzire de la -140°C la 0°C cu o viteză de $10^\circ\text{C}/\text{minut}$

Amestecurile PVC-plastifiant au fost preparate din 5g PVC și cantitatea corespunzătoare de plastifiant cântărite cu o precizie de $\pm 2\text{mg}$. După cântărire componenții au fost amestecați energic timp de o oră la temperatura de 40°C și apoi amestecul a fost temperat timp de 24 ore la 20°C . Conform programului pentru studiul dependenței $T_g=f(\text{compoziție})$ au fost preparate amestecuri conținând 0,10, 0,20, 0,25, 0,30, 0,35, 0,40, 0,50 (fracție masică) plastifiant. Ulterior au mai fost preparate și analizate 2-3 amestecuri cu compoziții specifice tipului de plastifiant, pentru stabilirea mai exactă a cusp-ului, astfel încât cu fiecare plastifiant au fost preparate în medie 10 amestecuri.

TABELUL 1. Prezentarea plastifiantilor utilizați

Nr. crt.	Plastifiant	Cod	Formula chimică	Sursa
1	Di-2-etilhexil-ftalat	DEHP	 $\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ $\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	Solventul
2	Di-n-octil-ftalat	DNOP	 $\text{COO}n\text{C}_8\text{H}_{17}$ $\text{COO}n\text{C}_8\text{H}_{17}$	sinteză proprie
3	Tri-2-etilhexil-trimelitat	TEHTM	 $\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ $\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ $\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	Fluka
4	2-Etilhexil,di-fenil-fosfat	S 141	 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	Monsanto
5	Di-izodecil-adipat (izodecanol sintetizat prin trimerizarea propenei furnizor BASF)	DIDA	$(\text{CH}_2)_4 \text{COO}i\text{C}_9\text{H}_{18}\text{CH}_3$ $\text{COO}i\text{C}_9\text{H}_{18}\text{CH}_3$	sinteză proprie
6	1,4-Butandiol-di-caprinat	BDDC	$(\text{CH}_2)_4 \text{OOC}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	sinteză proprie
7	Octil-benzil-ftalat	S 261	 $\text{COO}n\text{C}_8\text{H}_{17}$ COOCH_2	Monsanto

TABELUL 1 - continuare

Nr. crt.	Plastifiant	Cod	Formula chimică	Sursa
8	Di-butoxi-propil-ftalat	DBPP	 $\text{COO(CH}_2\text{)}_3\text{O(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_3$ $\text{COO(CH}_2\text{)}_3\text{O(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_3$	sinteză proprie
9	2,2,4-Trimetil-1,3-pentandiol di-izobutirat	KODA	 $\begin{array}{ccccccc} & & & \text{CH}_3 & & & \\ & & & & & & \\ & & & \text{C} & & \text{CH} & \text{iC}_3\text{H}_7 \\ & & & & & & \\ \text{CH}_2 & & & & & & \\ & & & & & & \\ \text{iC}_3\text{H}_7\text{COO} & & & \text{CH}_3 & & & \text{OOCiC}_3\text{H}_7 \end{array}$	sinteză proprie
10	2,2,4-Trimetil-1,3-pentandiol di-benzoat	KODADB	 $\text{COOCH}_2\text{C(CH}_3\text{)}_2\text{CH(iC}_3\text{H}_7\text{)OOC}$	sinteză proprie
11	2-Etil-1,3-hexandiol-di-benzoat	EHDDB	 $\text{COOCH}_2\text{CH(C}_2\text{H}_5\text{)CH(nC}_3\text{H}_7\text{)OOC}$	sinteză proprie
12	1,3-Butandiol-di-benzoat	BDDB	 $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)OOC}$	sinteză proprie

Programul experimental DSC pentru aceste amestecuri este prezentat în continuare:

- cantitate cântărită: 25-35 mg
- încălzire de la 20°C la 160°C cu o viteză de 20°C/minut
- temperare pentru gelifiere timp de 15 minute la 160°C
- răcire la -120°C cu o viteză de 100°C/minut
- temperare la -120°C timp de 10 minute
- încălzire de la -120°C la 100°C cu o viteză de 10°C/minut
- răcire de la 100°C la -120°C cu o viteză de 100°C/minut
- temperare la -120°C timp de 10 minute
- încălzire de la -120°C la 100°C cu o viteză de 10°C/minut

In continuare sunt prezentate curbe DSC pentru PVC pur, plastifianți puri și, spre exemplificare, seria de amestecuri PVC-KODA. Tranziția vitroasă decurge într-un interval termic îngust la substanțele pure și într-unul mai larg la amestecuri.

Sample Weight: 24.540 mg
PVC Fluka

Fri Nov 18 05:03:49 1994

1 PVC Fluka pvcf11
Heat Flow (mW)

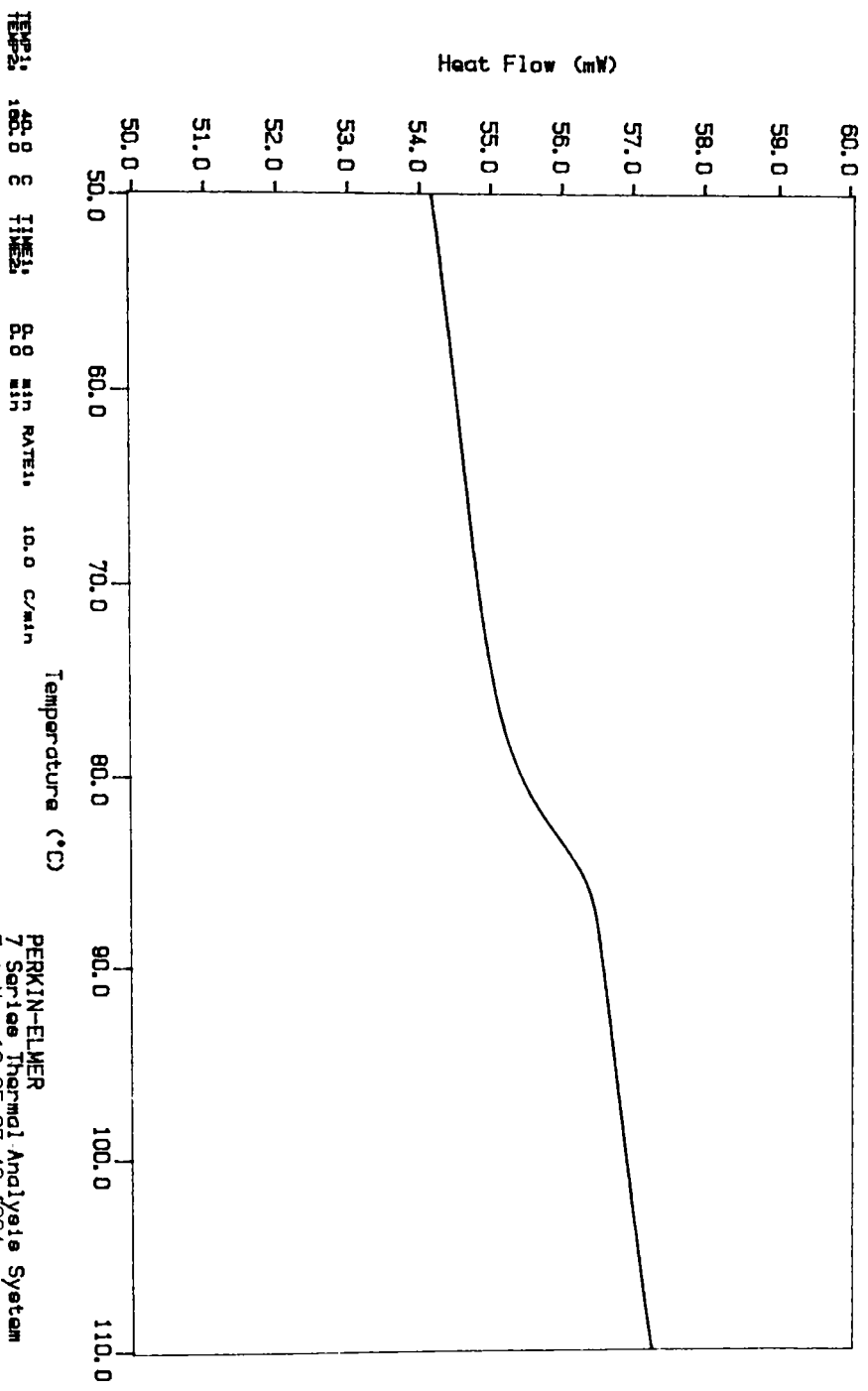


FIGURA 3. Diagrama DSC pentru PVC - Fluka

Sample Weight: 25.350 mg
DOP
Tue Nov 22 02:18:40 1994

1 DOP, 2211a
Heat Flow (mW)

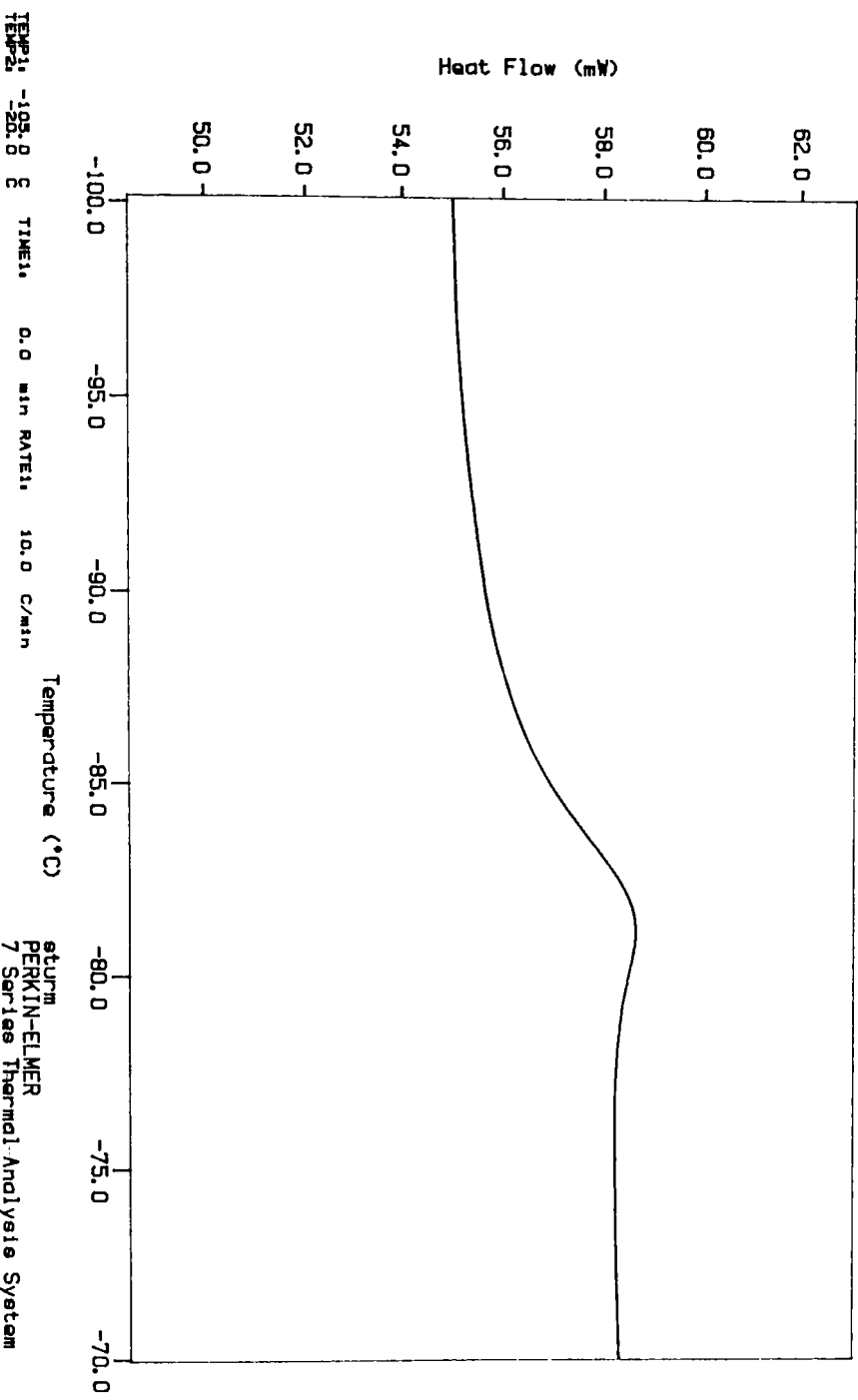


FIGURA 4. Diagrama DSC pentru DEHP

Sample Weight: 15.700 mg
Mon Mar 20 14:59:15 1995

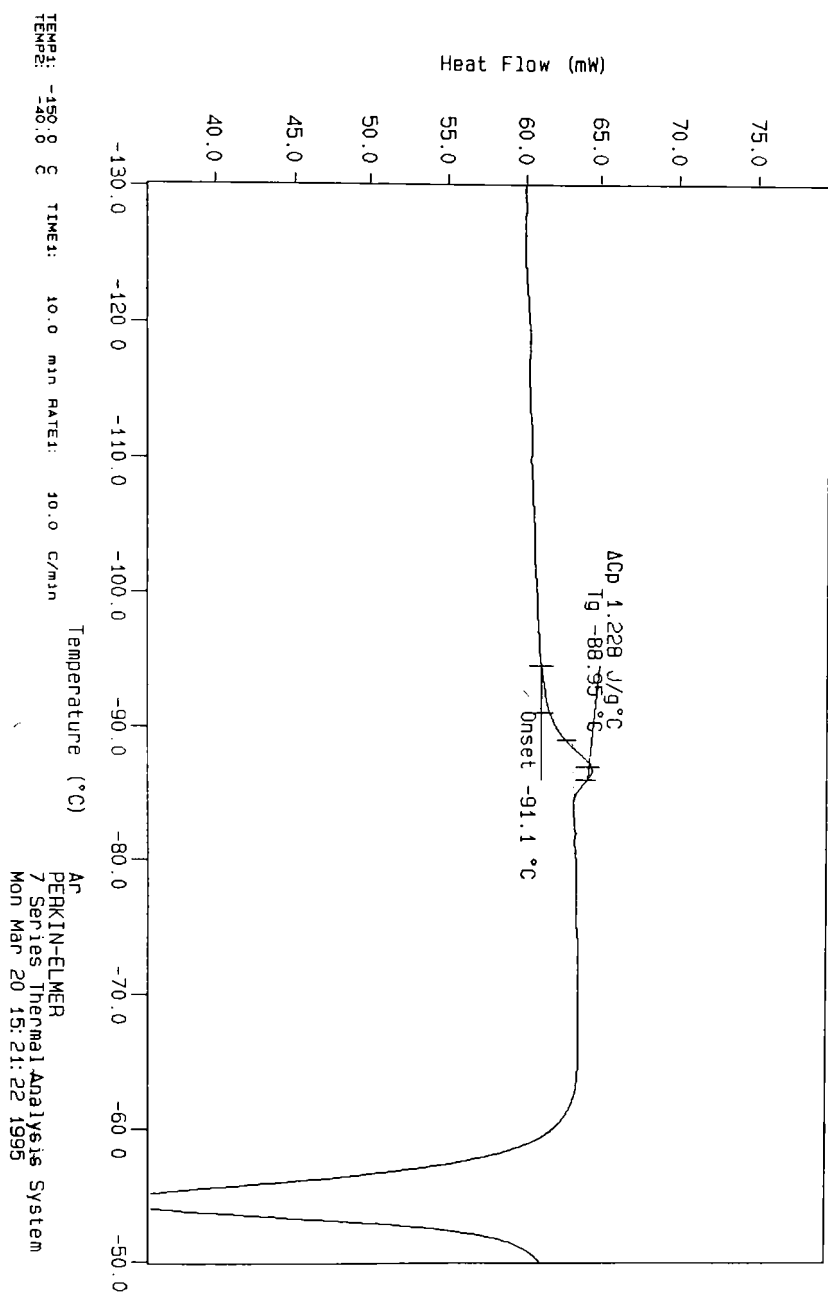


FIGURA 5. Diagrama DSC pentru DNOP

Sample Weight: 21.060 mg
TOTM
Mon Nov 21 03:52:08 1994

1 TOTM, 2111D
Heat Flow (mW)

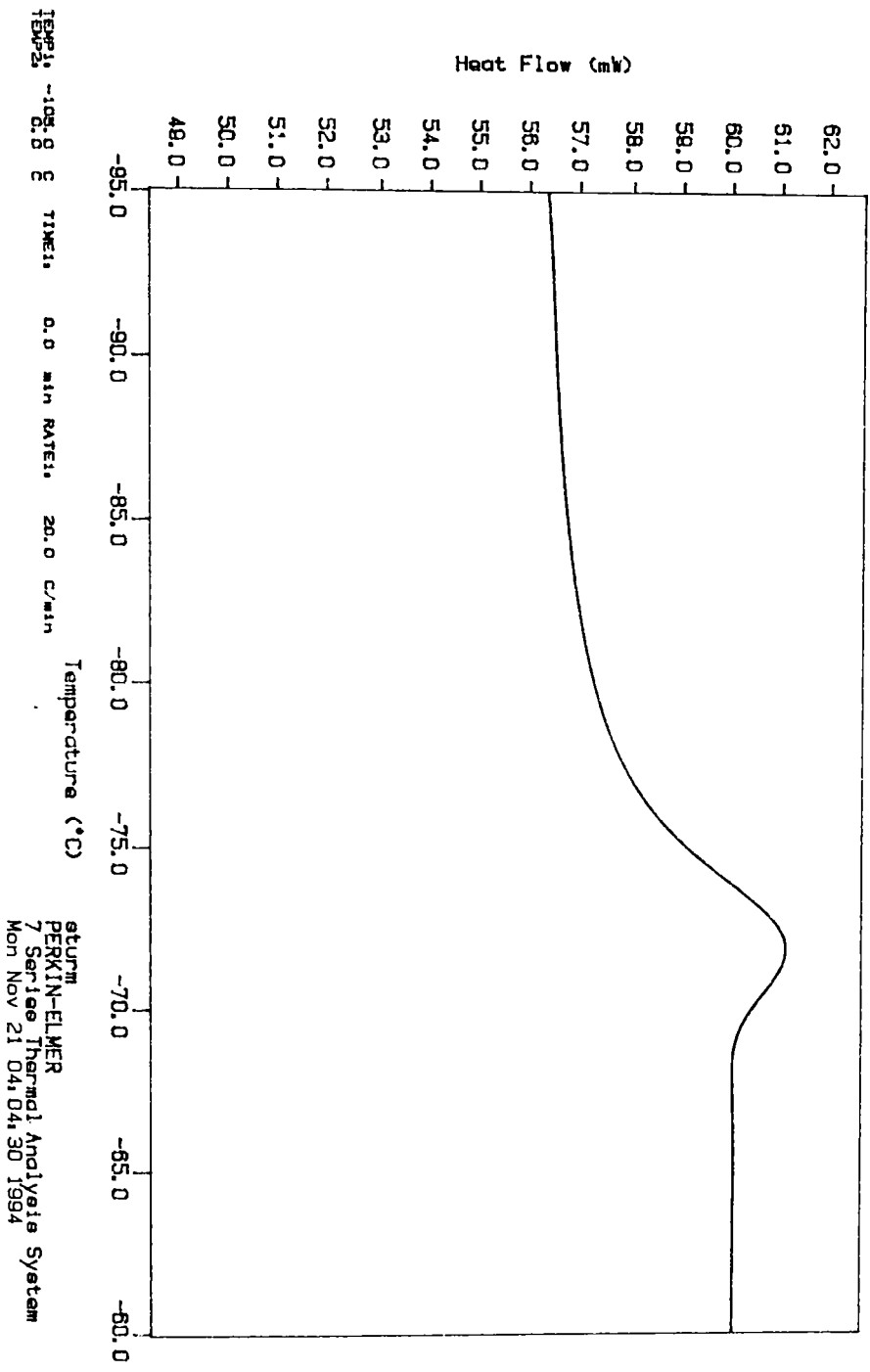


FIGURA 6. Diagrama DSC pentru TEHTM

Sample Weight: 24.760 mg
S141

Tue Nov 22 02:54:05 1994

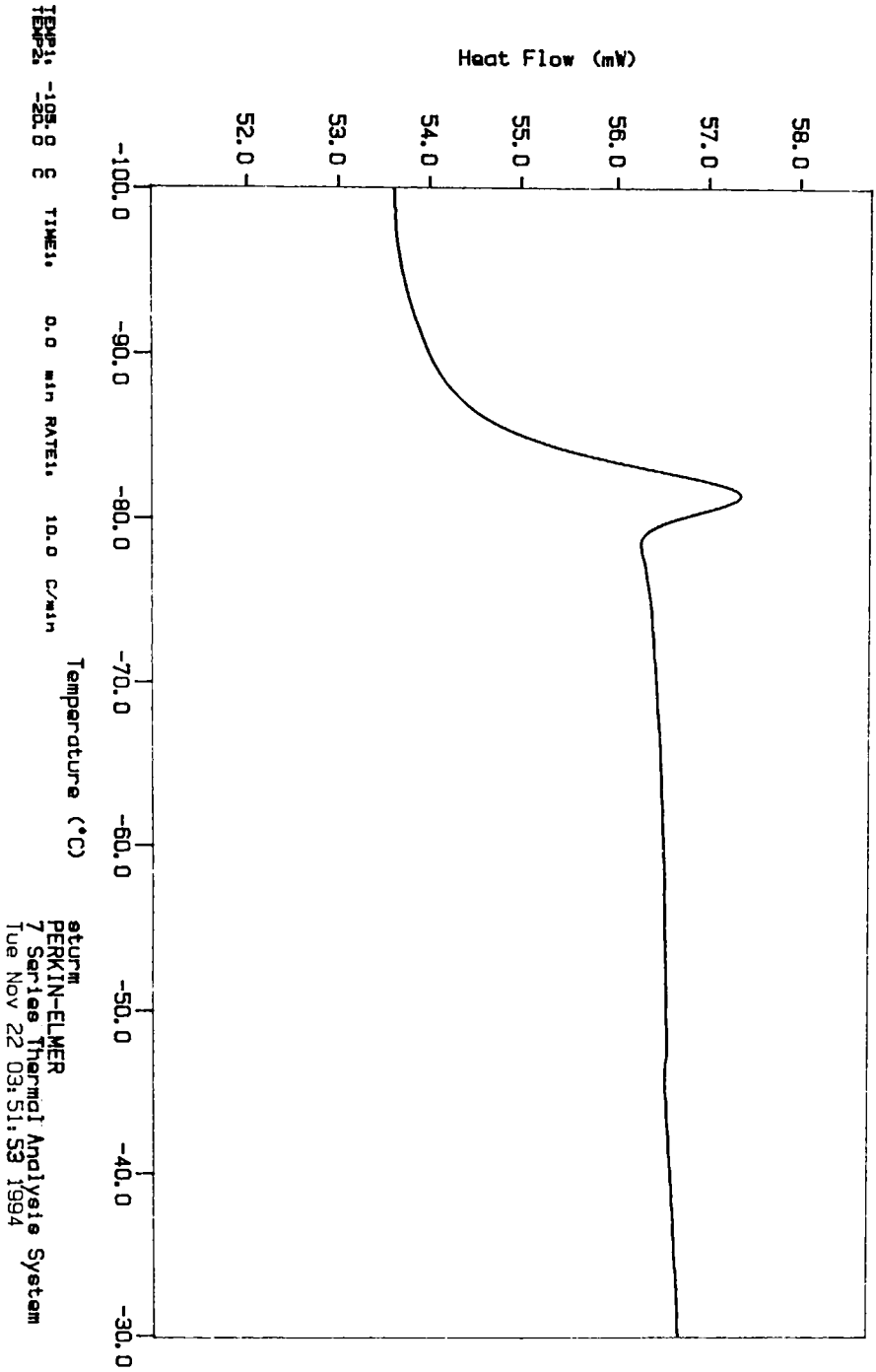


FIGURA 7. Diagrama DSC pentru S 141

Sample Weight: 3.530 mg
N
Mon Mar 20 17:07:14 1995

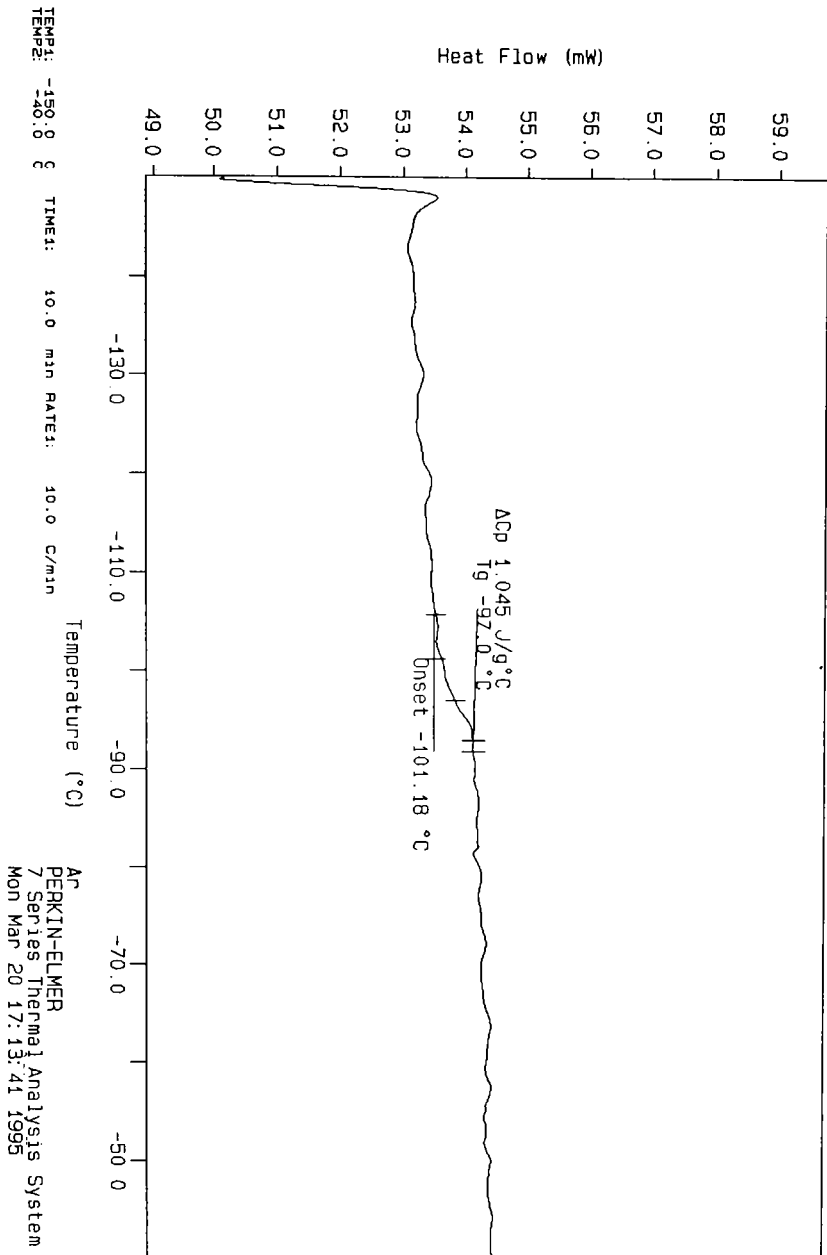


FIGURA 8. Diagrama DSC pentru DIDA

Mon Mar 20 15:26:22 1995
Sample Weight: 11.570 mg
0.

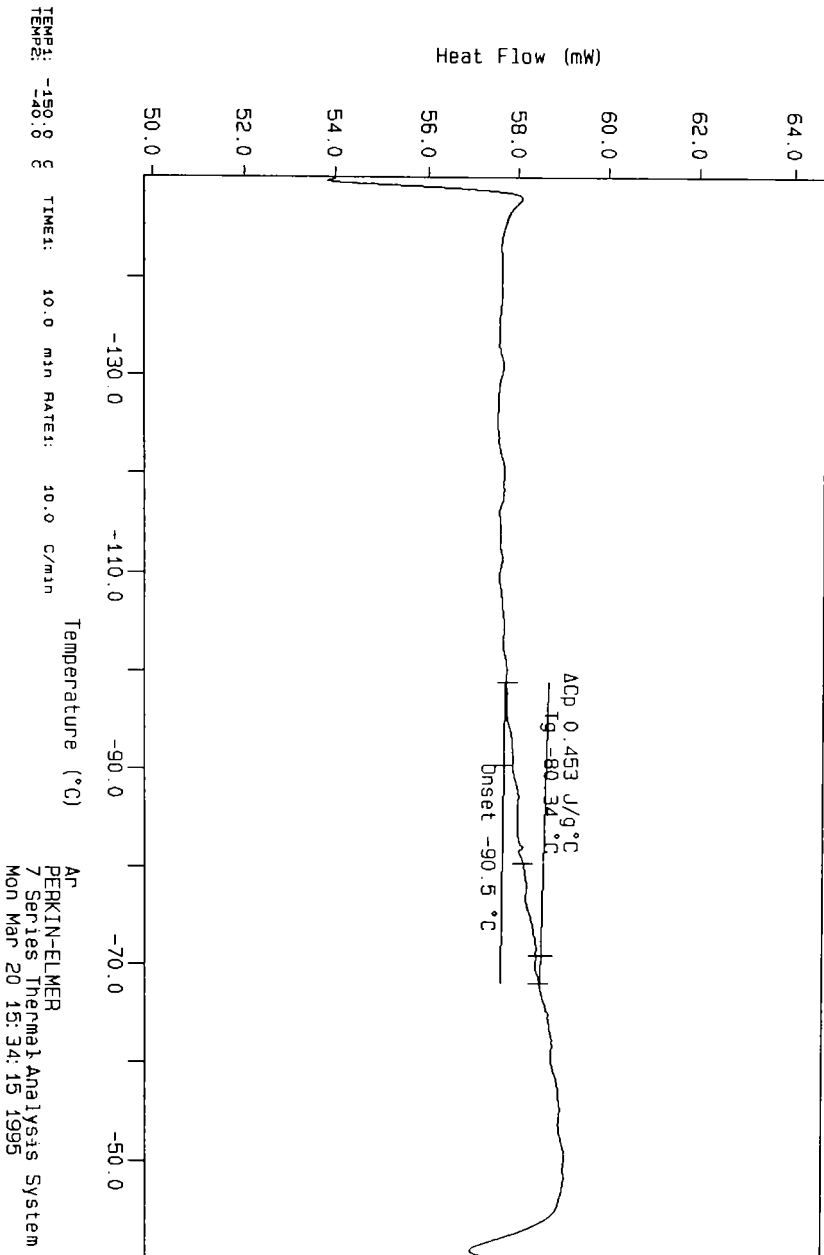
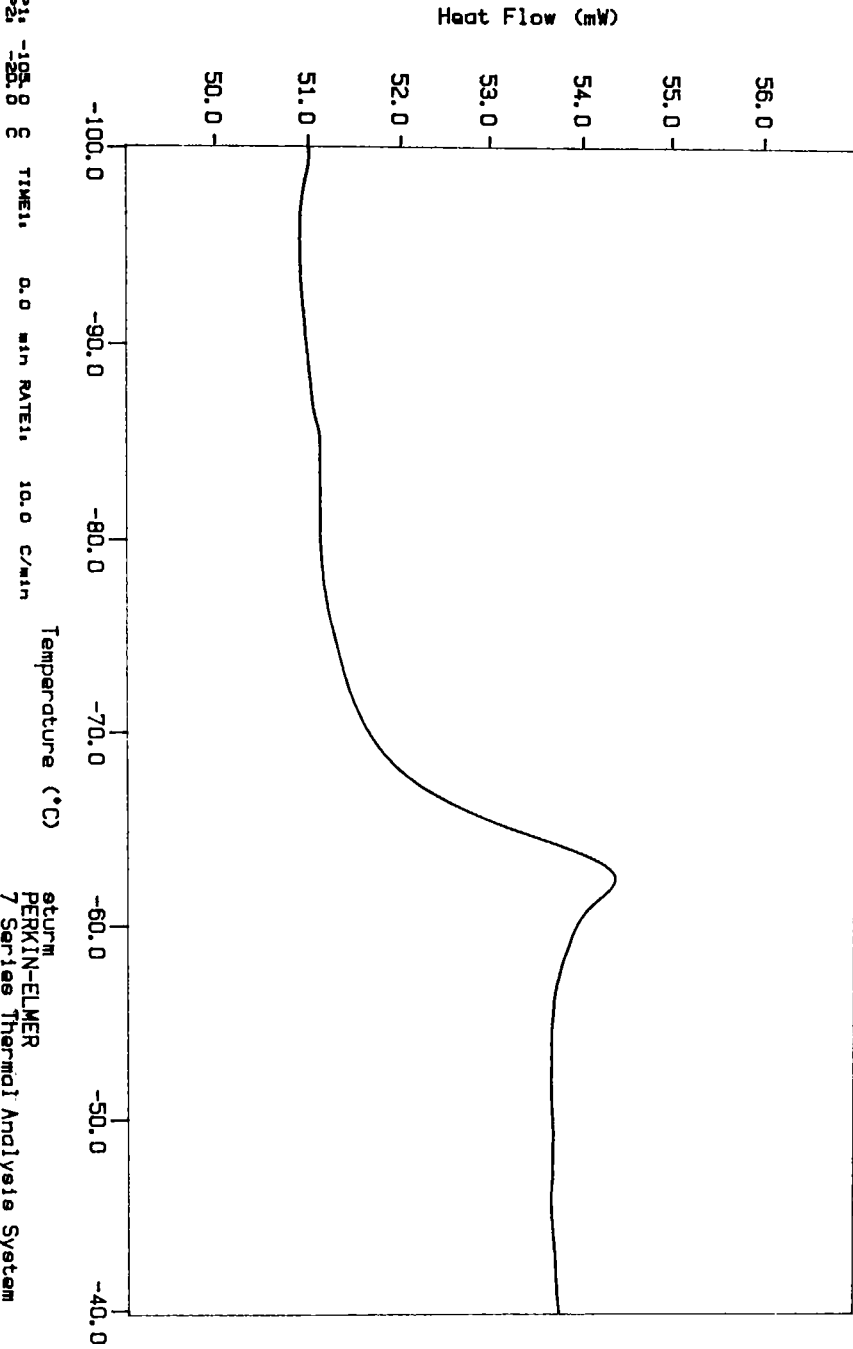


FIGURA 9. Diagrama DSC pentru BDDC

Sample Weight: 27.370 mg
S261

Tue Nov 22 02:35:44 1994

1 S261.2211b
Heat Flow (mW)



sturm
PERKIN-ELMER
7 Series Thermal Analysis System
Tue Nov 22 03:48:18 1994

FIGURA 10. Diagrama DSC pentru S 261

Sample Weight: 16.010 mg
DBPP
Mon Mar 20 13:56:20 1995

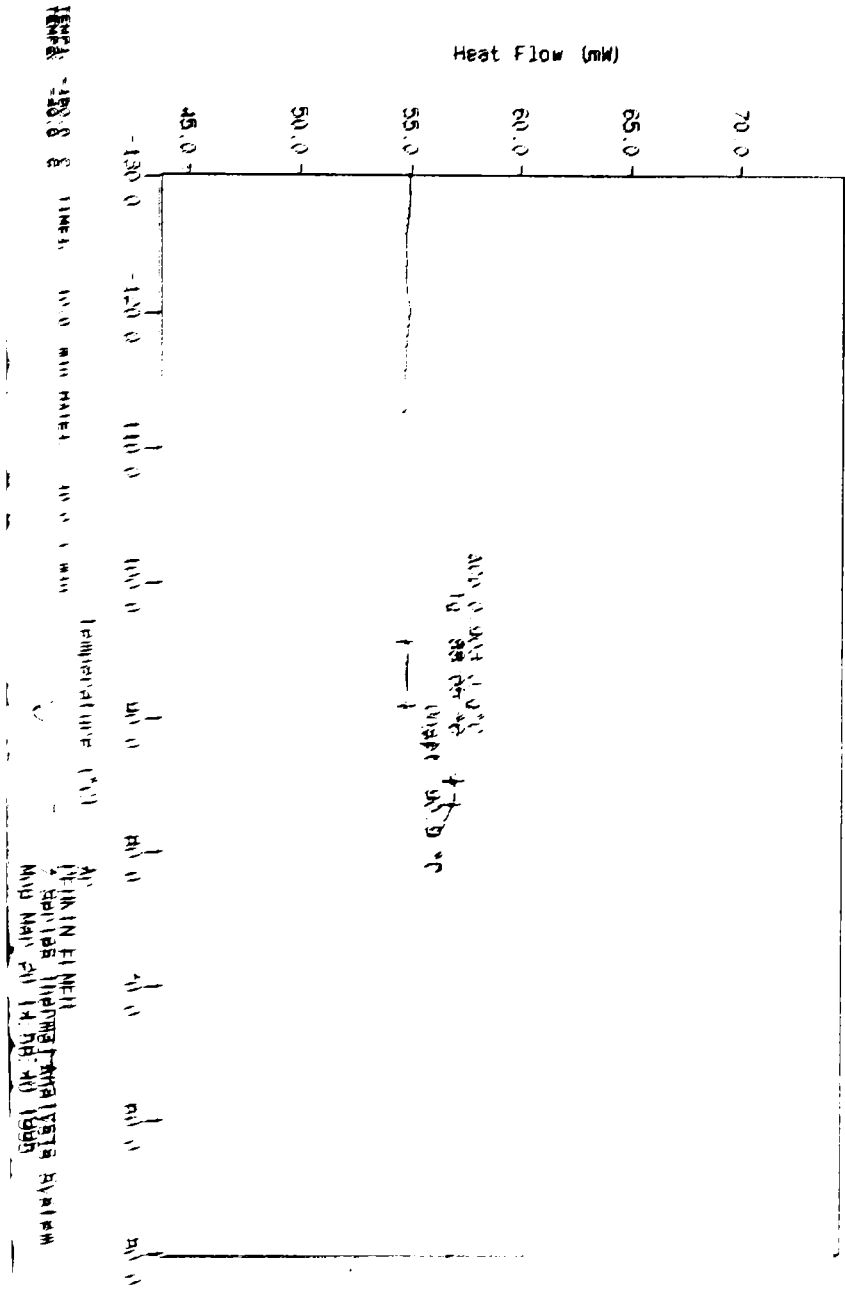


FIGURE 1. DSC thermogram for DBPP

Sample Weight: 23.600 mg
M
Mon Jan 23 03:37:32 1995

1 M 2301b
Heat Flow (mW) at 4

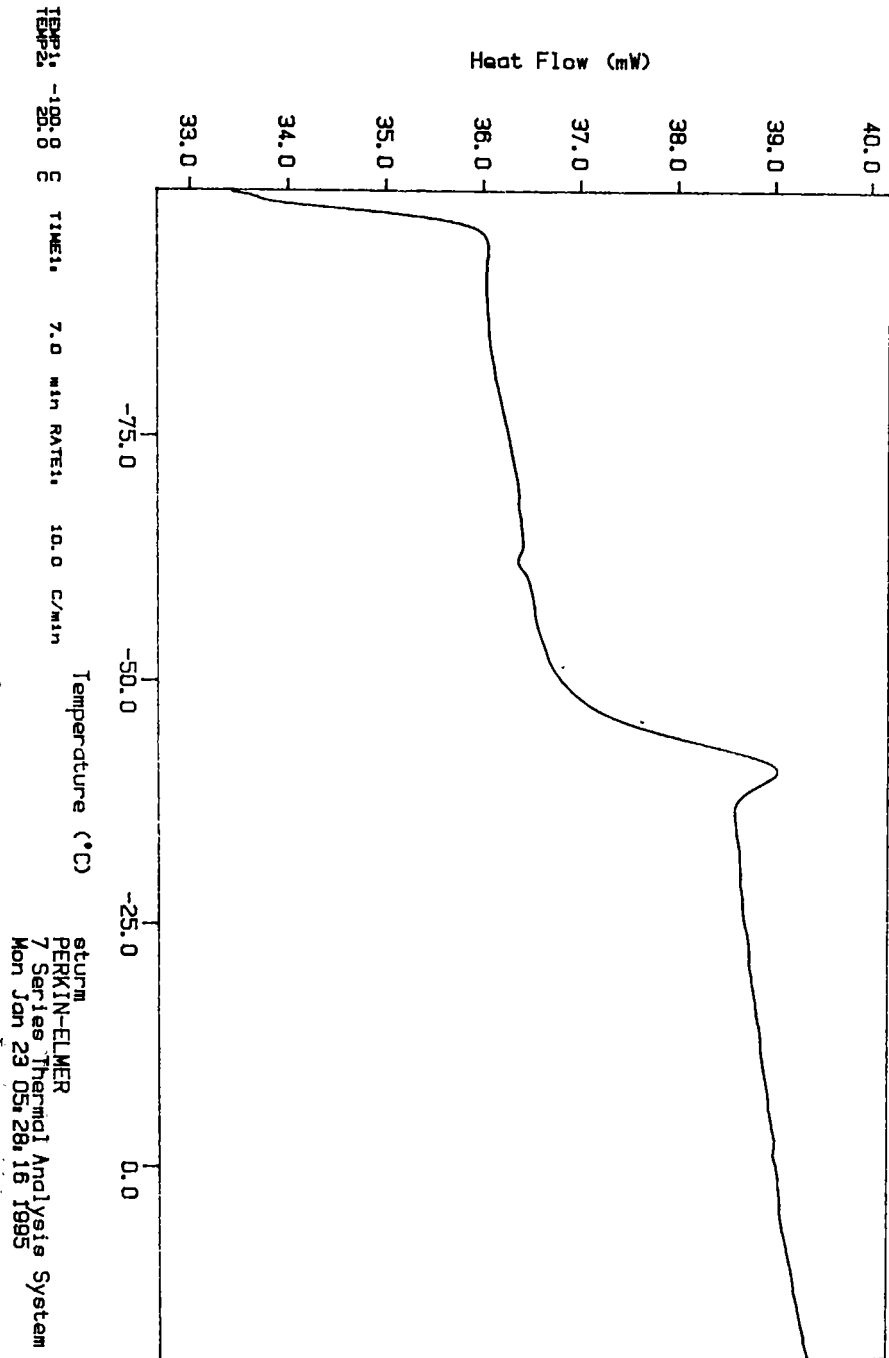


FIGURA 12. Diagrama DSC pentru KODADB

Sample Weight: 34.600 mg
Mon Jan 23 04:55:04 1995

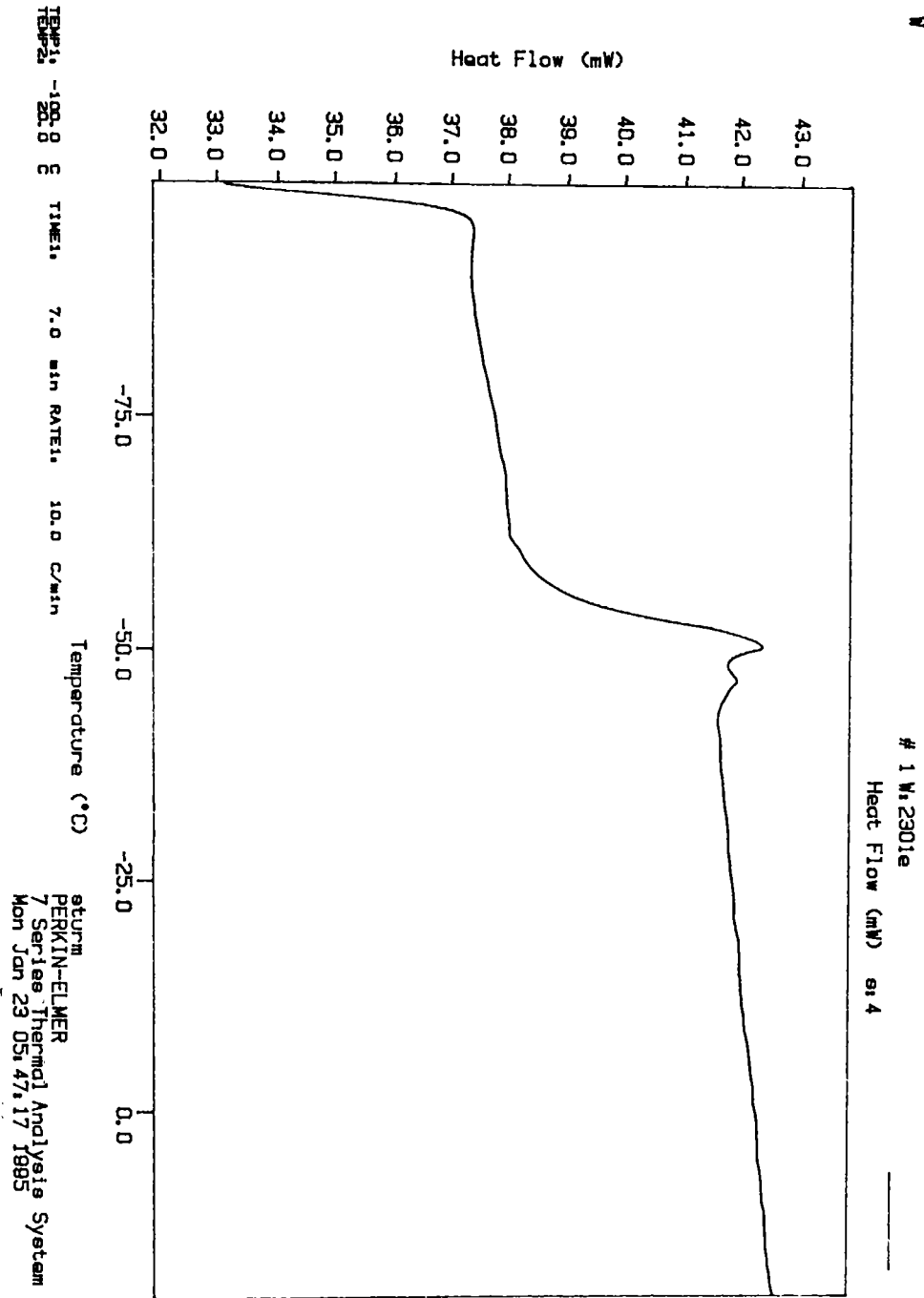


FIGURA 13. Diagrama DSC pentru EHDDB

Sample Weight: 23.400 mg
Mon Jan 23 04:02:45 1995

P

1 M 2301c
Heat Flow (mW) ex 4

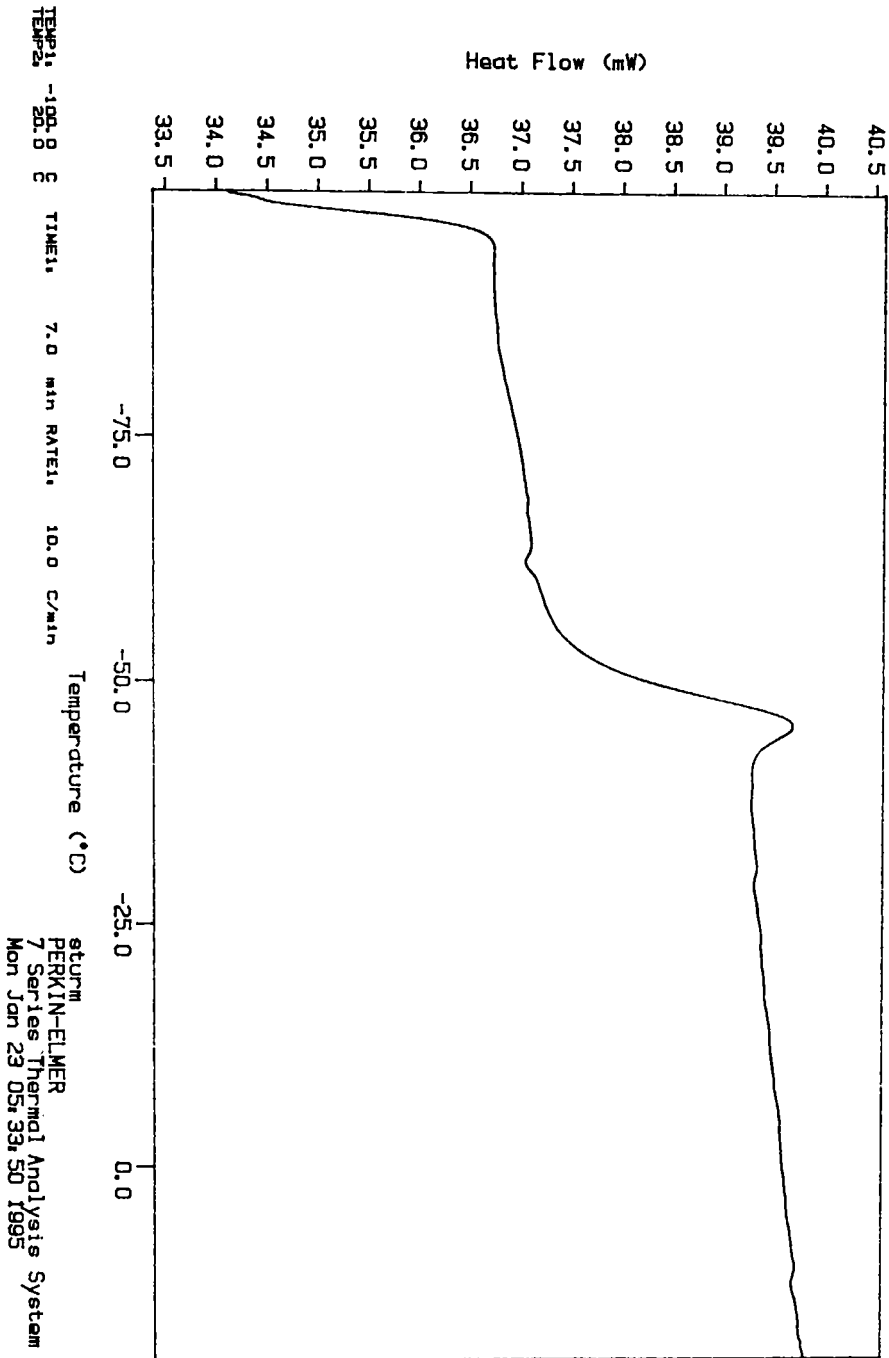


FIGURA 14. Diagrama DSC pentru BDDB

Sample Weight: 34.130 mg
K1
Tue Jan 3 05:10:28 1995

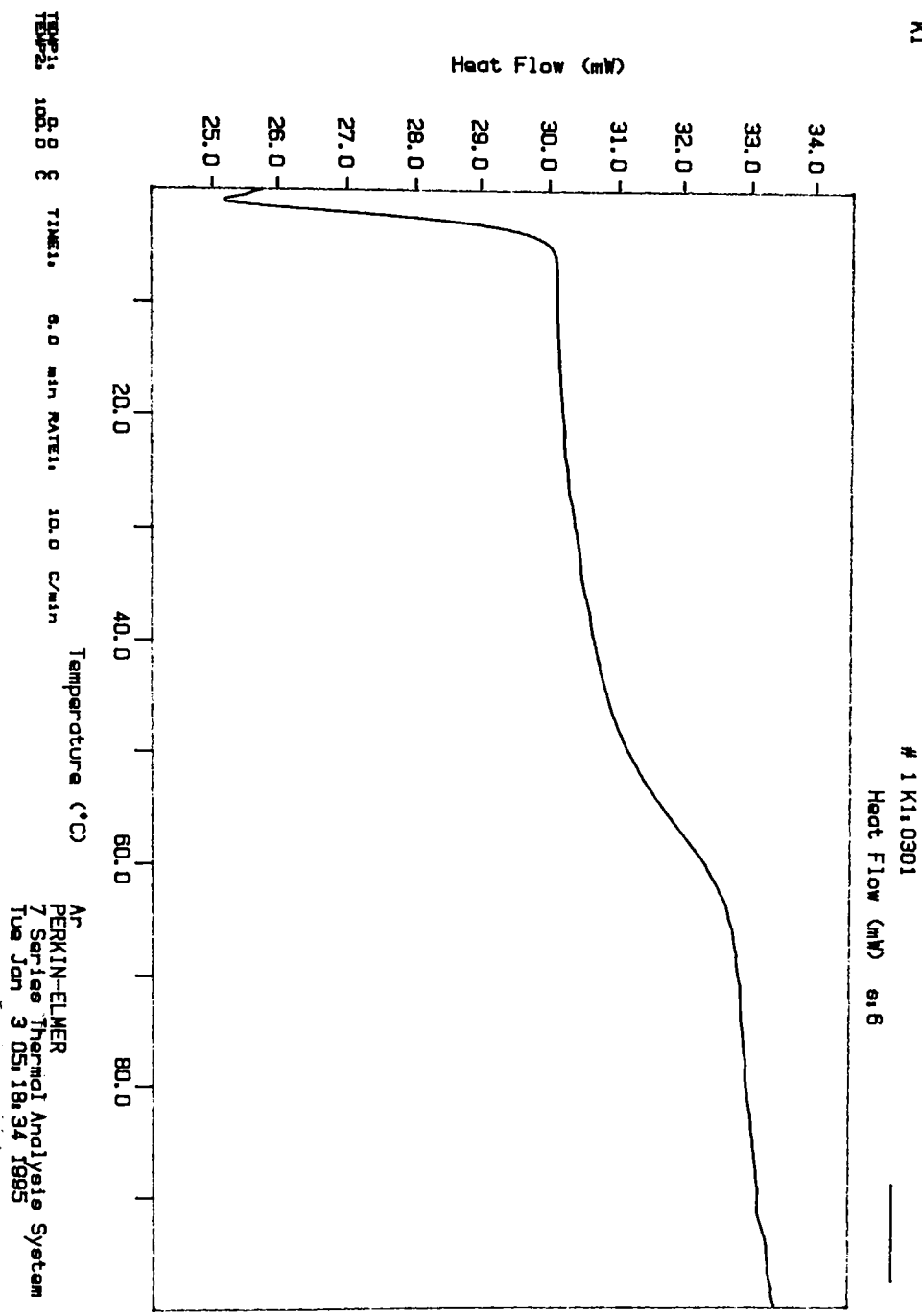


FIGURA 15. Diagrama DSC pentru amestecul 2 PVC-KODA (TABELUL 34)

Sample Weight: 36.760 mg
K2
Tue Jan 3 06:11:49 1995

1 K2.0301a
Heat Flow (mW) 916

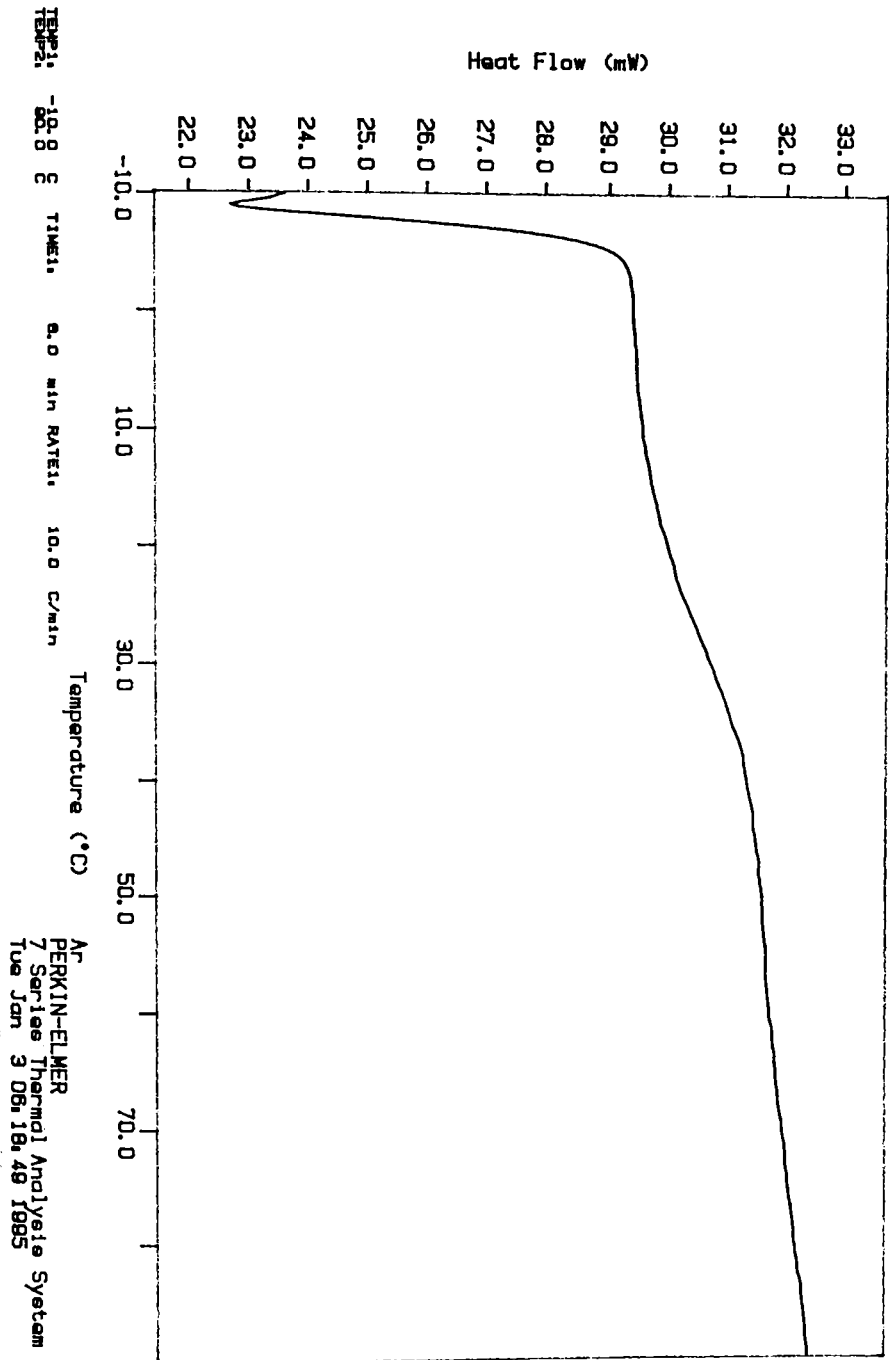


FIGURA 16. Diagrama DSC pentru amestecul 3 PVC-KODA (TABELUL 34)

Sample Weight: 38.060 mg
K3
Tue Jan 3 07:14:24 1995

1 K3.0301b
Heat Flow (mW) vs T

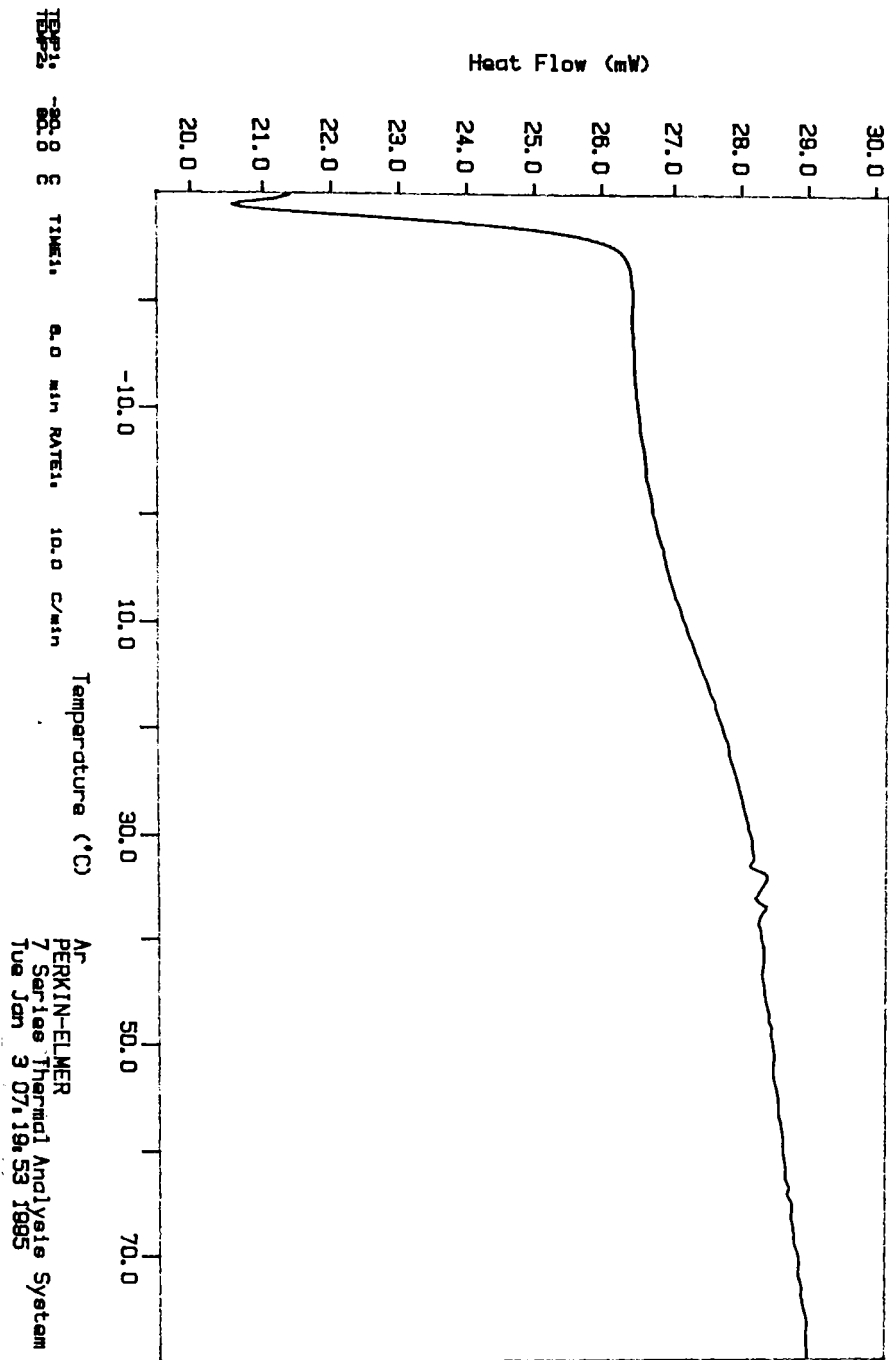


FIGURA 17. Diagrama DSC pentru amestecul 4 PVC-KODA (TABELUL 34)

Sample Weight: 35.020 mg
Tue Jan 3 08:18:15 1995
K4

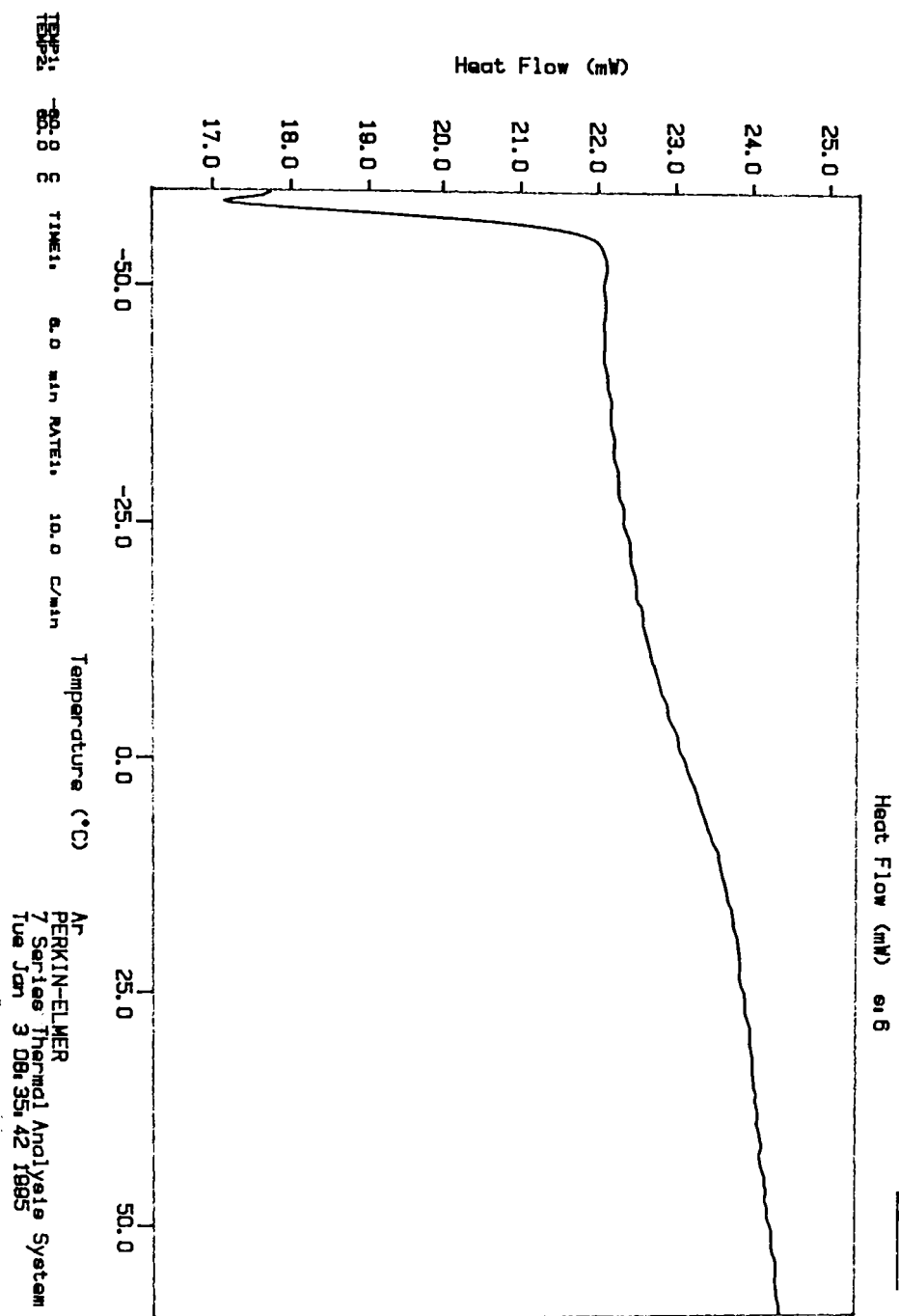


FIGURA 18. Diagrama DSC pentru amestecul 5 PVC-KODA (TABELUL 34)

Sample Weight: 39.450 mg
K5
Wed Jan 4 04:45:27 1995

1 K5, 0401a
Heat Flow (mW) ex 8

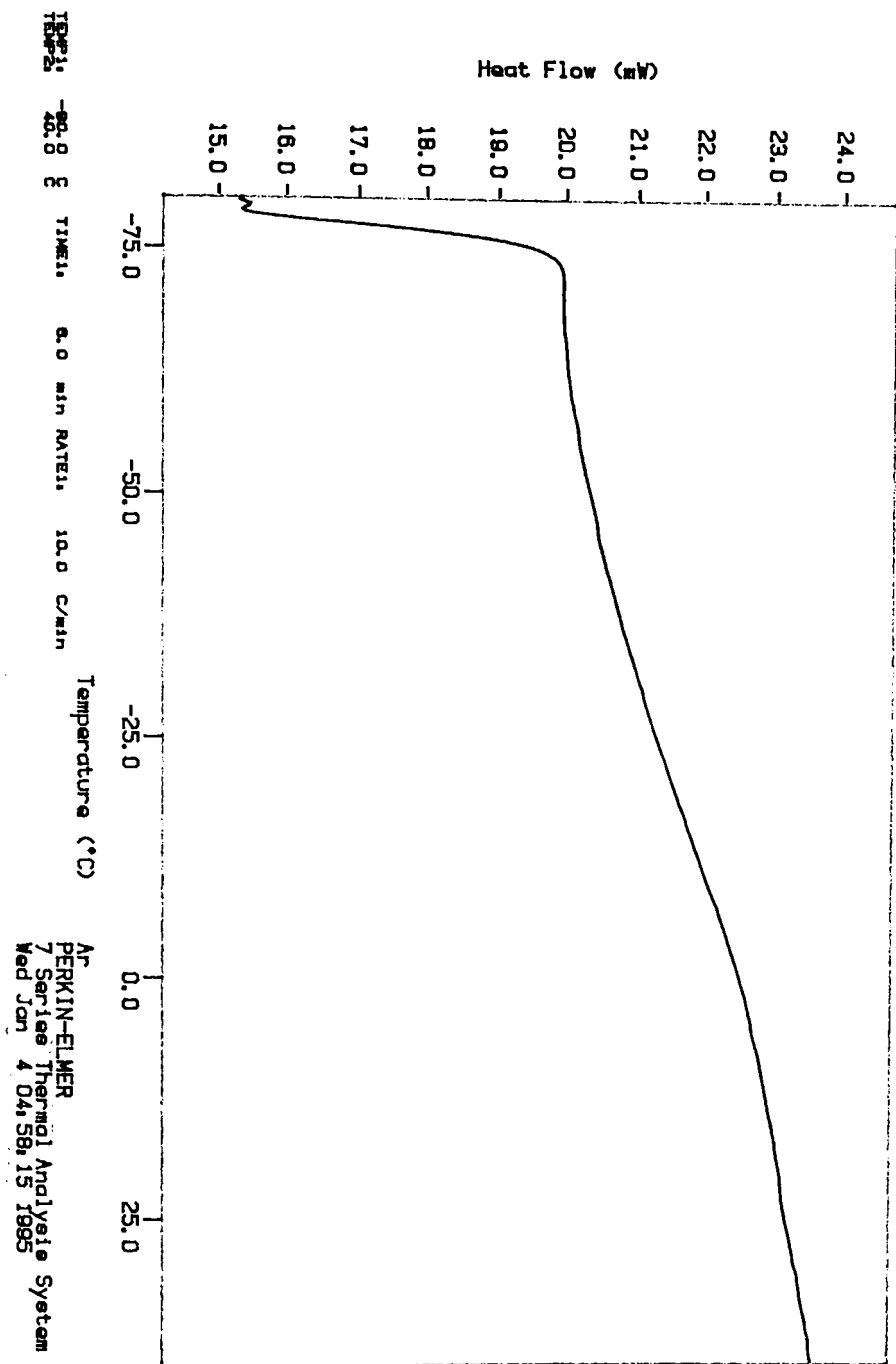


FIGURA 19. Diagrama DSC pentru amestecul 6 PVC-KODA (TABELUL 34)

Sample Weight: 41.700 mg
K10

Thu Mar 30 08:59:53 1995

1 K10: 3003b

Heat Flow (mW) s: 6

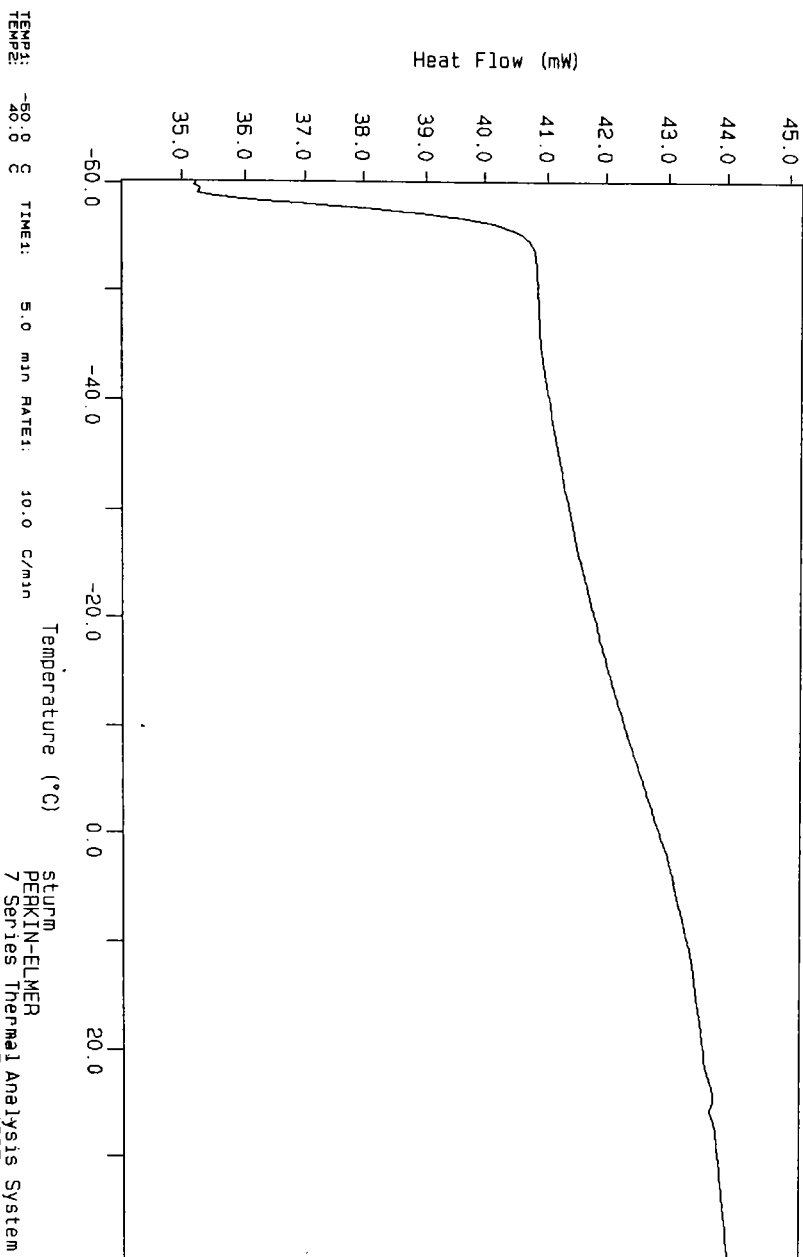


FIGURA 20. Diagrama DSC pentru amestecul 7 PVC-KODA (TABELUL 34)

Sample weight: 33.480 mg
Wed Jan 4 05:56:08 1995
K8

1 K8.D401B
Heat Flow (mW) 918

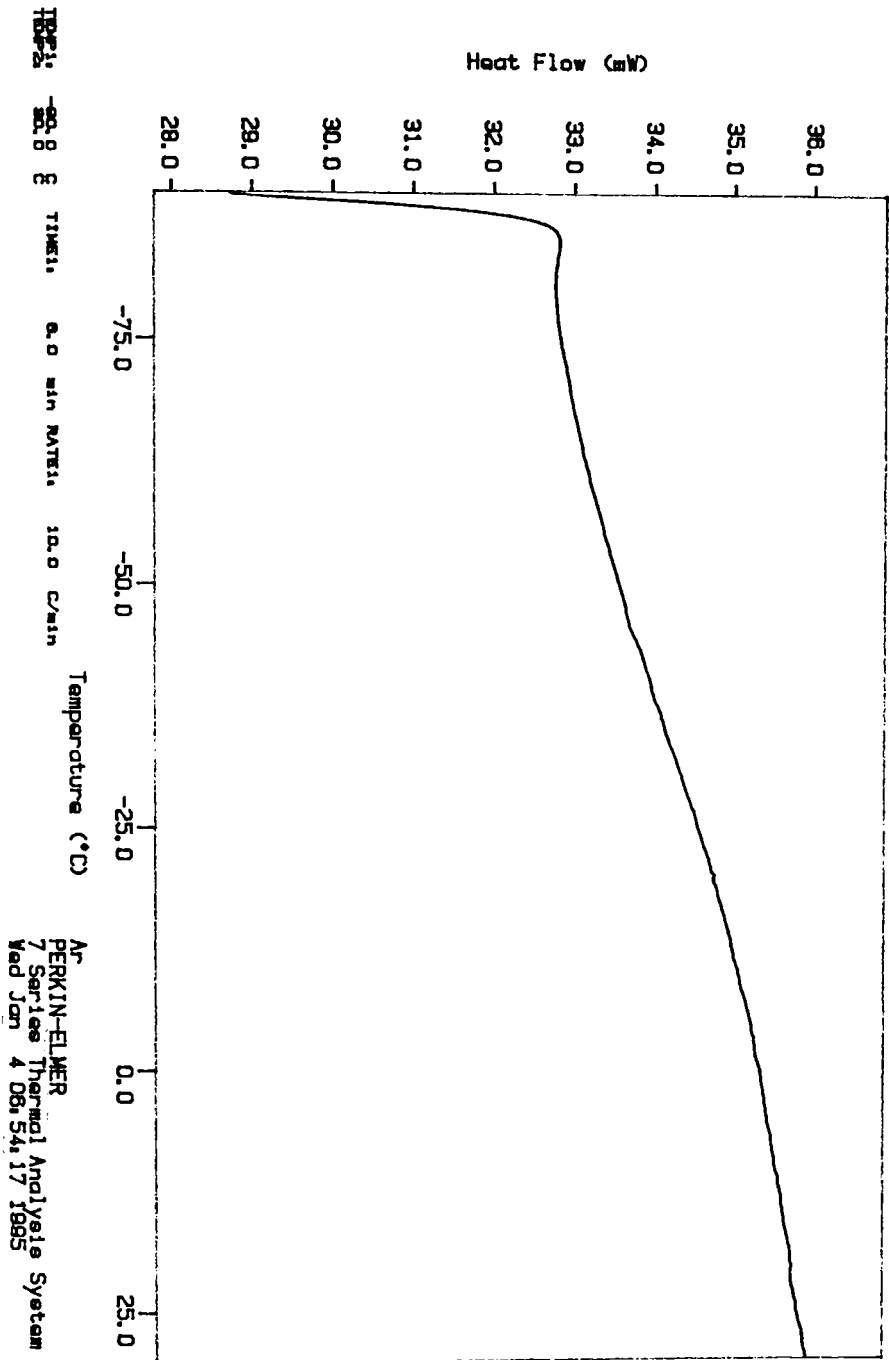
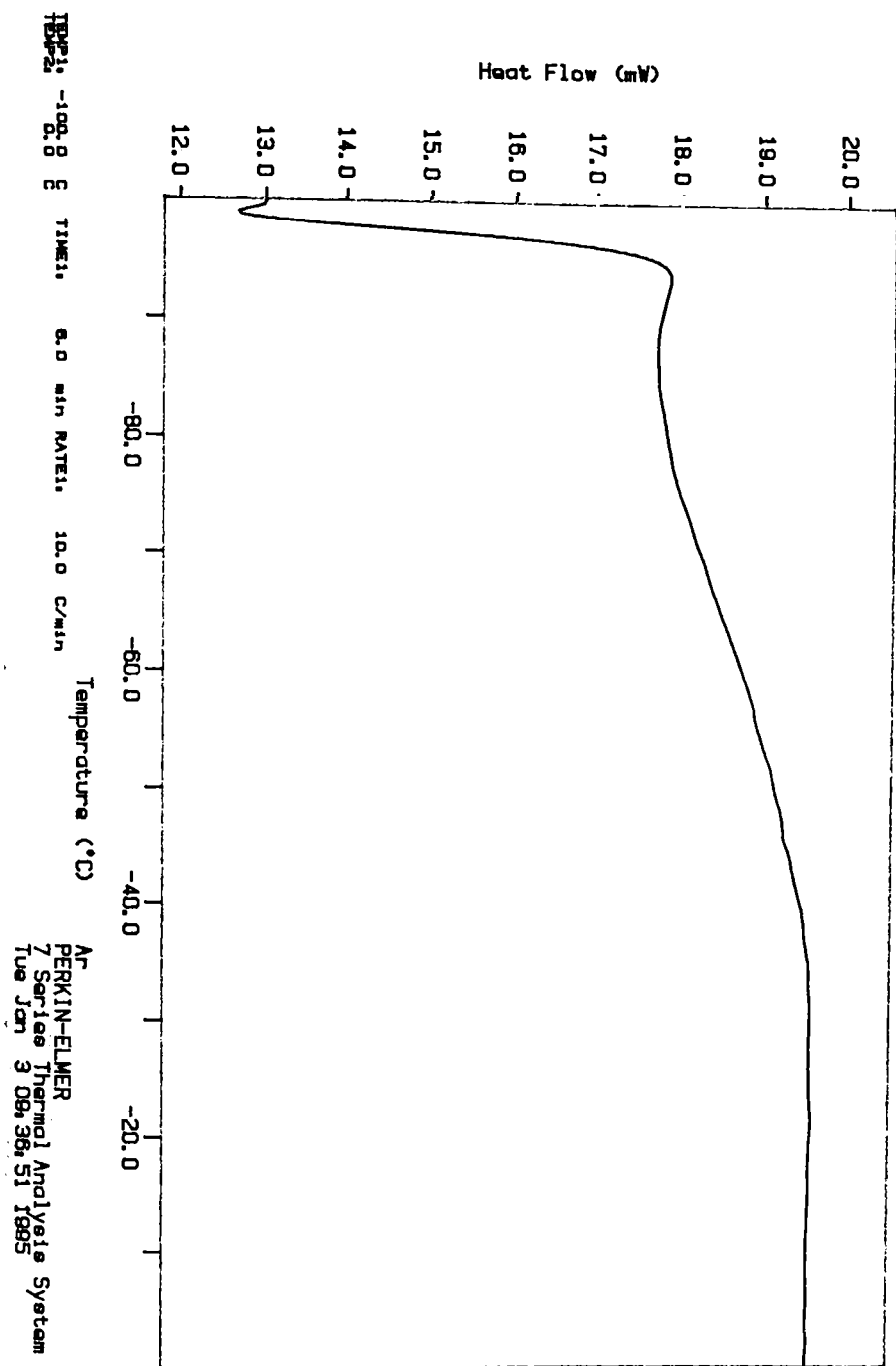


FIGURA 21. Diagrama DSC pentru amestecul 8 PVC-KODA (TABELUL 34)

Sample Weight: 37.220 mg
K7
Tue Jan 3 09:26:59 1995

1 K7.0301d
Heat Flow (mW) ex 8



TOP: -100.0 E TIME: 6.0 min RATE: 10.0 C/min
PERKIN-ELMER
7 Series Thermal Analyze System
Tue Jan 3 09:36:51 1995

FIGURA 22. Diagrama DSC pentru amestecul 9 PVC-KODA (TABELUI. 34)

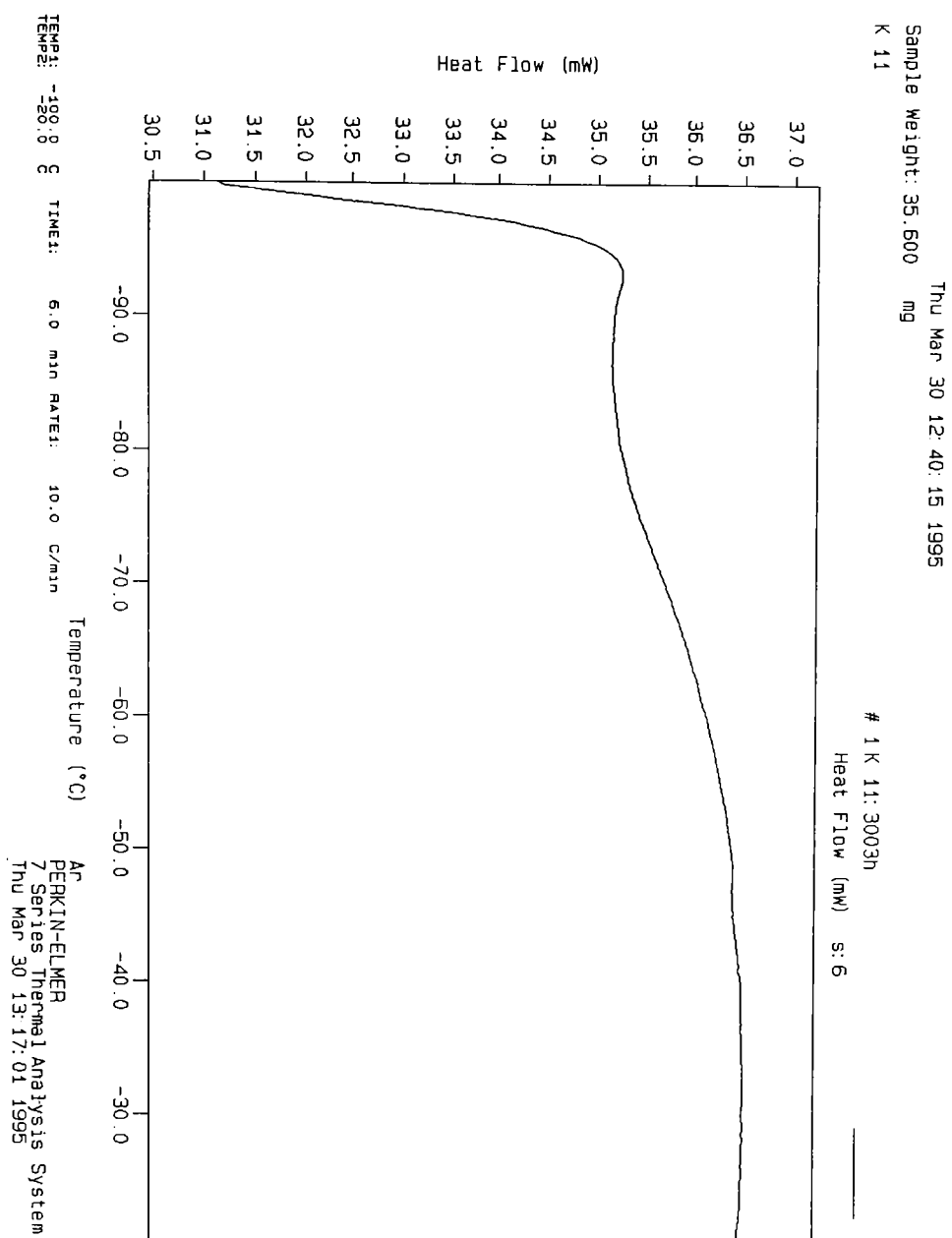


FIGURA 23. Diagrama DSC pentru amestecul 10 PVC-KODA (TABELUL 34)

III.3. PRELUCRAREA REZULTATELOR EXPERIMENTALE

Cu valorile experimentale au fost construite grafice $T_g=f(\text{compoziție})$ care au confirmat prezența cusp-ului în toate cazurile.

Punctele experimentale ($T_{g_{iam}}$, w_{PVC}) sunt reprezentate cu două feluri de simboluri: simbolul o până la cusp și simbolul x după cusp. Cusp-ul experimental simbolizat \otimes este considerat punctul în care se intersectează cele două curbe reale $T_g=f(\text{compoziție})$ (nereprezentate grafic).

Curbele reprezentate grafic sunt:

- punctat - curba Fox trasată pe baza ecuației Fox și utilizând valorile $T_{g_{PVC}}$ și $T_{g_{plastifiant}}$ determinate experimental

- linie întreruptă - curba Gordon-Taylor trasată pe baza ecuației Gordon-Taylor în care constanta K a fost calculată conform propunerii lui Schneider /283/ bazată pe aproximația $T_g \cdot \Delta\alpha = ct$ /124/:

$$K = \frac{\rho_1 \cdot \Delta\alpha_2}{\rho_2 \cdot \Delta\alpha_1} = \frac{\rho_1 \cdot T_{g1}}{\rho_2 \cdot T_{g2}} = K' \cdot \frac{T_{g1}}{T_{g2}} \quad (44)$$

Densitățile au fost extrapolate la temperaturile de vitrifiere, pe baza relației:

$$\rho_i = \frac{\rho_{0i}}{1 + \gamma_i (T_0 - T_{g_i})} \quad (45)$$

Coeficienții de dilatare liniară au fost luați din tabele /148/.

- linie continuă - curbele virialelor de ordinul III construite separat pe intervalele $[PVC_{pur} - w_{2c}]$, respectiv $[w_{2c} - P_{pur}]$. La intersecția lor se află cusp-ul analitic. Teoretic acesta ar trebui să coincidă cu cusp-ul experimental. Practic se înregistrează doar mici deplasări ale cusp-ului analitic față de cel experimental.

Suprapunerea cvasi-totală a valorilor experimentale și a curbelor virialelor, respectiv a celor două cusp-uri, indică valabilitatea modelului Brekner-Schneider în studiul amestecurilor PVC-plastifiant.

De menționat că o singură virială de ordinul III nu corelează bine datele experimentale. Deși curba are forma literei „S”, ea nu se suprapune peste punctele experimentale. Abaterile sunt mari mai ales în zona cusp-ului pe care curba nu îl reproduce satisfăcător. Ca urmare au fost utilizate două viriale. Faptul are importanță în discutarea rezultatelor și avansarea unei ipoteze asupra interacțiunii PVC-plastifiant.

Datele experimentale, valorile constantelor K, K', K₁ și K₂ precum și caracterizarea cusp-ului sunt prezentate în continuare pentru fiecare plastifiant în parte, în tabelele 2-45.

Temperatura critică de solvire (TCS) a fost determinată conform DIN 53 408.

Valorile parametrilor de solubilitate au fost calculate conform metodelor propuse de Small /284/ (δ_s) respectiv Coleman și colaboratorii /285/ (δ)

Cusp-ul experimental este caracterizat prin compoziția critică a amestecului exprimată în trei moduri. Din diagramele $T_g=f(\text{compoziție})$ se citește direct fracția masică critică a PVC (w_{2c} - abscisa punctului reprezentat cu \otimes , $w_{2c}=1-w_{1c}$). S-au calculat apoi fracția molară critică a plastifiantului x_{1c} , respectiv numărul de molecule de plastifiant care revin unui mer de PVC.

Virialele sunt caracterizate prin valorile comune ΔT_g , K' și K și prin valorile K_1 și K_2 specifice intervalelor $[PVC_{pur} - w_{2c}]$, respectiv $[w_{2c} - P_{pur}]$. Toate aceste valori sunt prezentate, în ordinea ΔT_g , K' , K , K_1 și K_2 și deasupra diagramelor $T_g=f(\text{compoziție})$ (jos intervalul $[PVC_{pur} - w_{2c}]$ și deasupra intervalul $[w_{2c} - P_{pur}]$).

Cusp-ul analitic, aflat la intersecția virialelor, este caracterizat prin fracția masică a PVC: w_{2a} .

Calitatea concordanței dintre valorile experimentale și cele prezise de viriale se apreciază prin gradul de suprapunere al virialelor peste valorile experimentale, respectiv prin abaterea cusp-ului analitic față de cel experimental (diferența $w_{2c}-w_{2a}$).

DEHP

TABELUL 2. Caracteristici generale

M (g/mol)	390,62
d (g/cc)	0,983
α (K^{-1})	0,0008
T_g (K)	188,30
TCS ($^{\circ}C$)	117
δ_s [cal/cc] $^{1/2}$	8,83
δ [cal/cc] $^{1/2}$	8,85

TABELUL 3. Temperatura de vitrifiere a amestecurilor PVC-plastifiant

Nr. crt.	Conținut in PVC [fracție masică]	T_g amestec	
		($^{\circ}C$)	(K)
1	1,00	82,54	355,70
2	0,91	56,00	329,16
3	0,82	29,70	302,86
4	0,75	14,00	287,16
5	0,70	5,10	278,26
6	0,68	-3,00	270,16
7	0,65	-14,70	258,46
8	0,60	-24,00	249,16
9	0,50	-42,00	231,16
10	0,40	-59,00	214,16
11	0,00	-84,86	188,30

TABELUL 4. Caracterizarea cusp-ului

cusp experimental			
fracția masică critică a PVC (w_{2c})			0,70
fracția molară critică a DEHP (x_{1c})			0,064
meri PVC corespunzând unei molecule de DEHP			14,5
Viriale $\Delta T_g = T_{g2} - T_{g1} = 167,4K$		$K' = 0,77$	$K = 0,41$
pe intervalul PVC _{pur} - w_{2c}		$K_1 = 0,15$	$K_2 = -0,05$
pe intervalul w_{2c} - P _{pur}		$K_1 = -0,74$	$K_2 = -1,83$
cusp analitic - intersecția virialelor (w_{2a})			0,71

TABELUL 5. Stabilirea concentrației critice (w_{2c}) prin DMA

Frație masică plastifiant (w_1)	Frație masică PVC (w_2)	Pic Tan δ = funcție de temperatură	
		Temperatura ($^{\circ}C$)	Tan δ
0,275	0,75	26,17	0,3876
0,300 \rightarrow cusp	0,70	15,56	0,3351
0,320	0,68	8,04	0,3452
0,350	0,65	0,60	0,3470

VIRIAL 187.40. 0.77. 0.41. -0.74. -1.03

VIRIAL 187.40. 0.77. 0.41. 0.15. -0.05

GORDON-VIRIAL TG PLOT

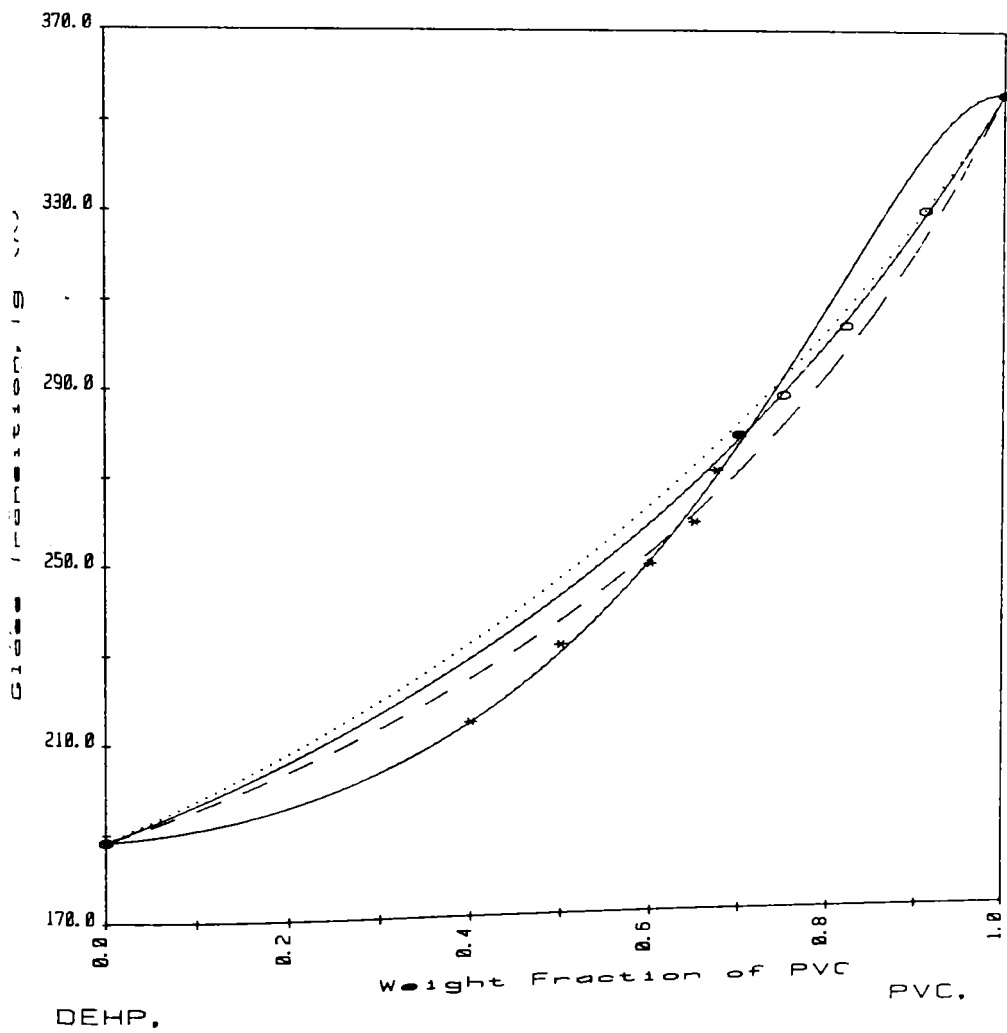


FIGURA 24. Dependența $T_g=f(\text{compoziție})$ pentru amestecul PVC-DEHP

TEHTM

TABELUL 6. Caracteristici generale

M (g/mol)	546,87
d (g/cc)	0,990
α (K ⁻¹)	0,0008
T _g (K)	197,5
TCS (°C)	144
δ_s [cal/cc] ^{1/2}	8,72
δ [cal/cc] ^{1/2}	8,84

TABELUL 7. Temperatura de vitriflare a amestecurilor PVC-plastifiant

Nr. crt.	Conținut în PVC [fracție masică]	T _g amestec	
		(°C)	(K)
1	1,00	82,54	355,70
2	0,90	58,70	331,86
3	0,80	37,84	311,00
4	0,70	16,84	290,00
5	0,65	8,00	281,16
6	0,62	-6,00	267,16
7	0,60	-11,00	262,16
8	0,50	-33,60	239,56
9	0,40	-45,00	228,16
10	0,00	-75,66	197,50

TABELUL 8. Caracterizarea cusp-ului

cusp experimental			
fracția masică critică a PVC (w_{2c})		0,62	
fracția molară critică a TEHTM (x_{1c})		0,058	
meri PVC corespunzând unei molecule de TEHTM			
Viriale	$\Delta T_g = T_{g2} - T_{g1} = 158,2K$	$K' = 0,77$	$K = 0,43$
pe intervalul	$PVC_{pur} - w_{2c}$	$K_1 = 0,34$	$K_2 = -0,02$
pe intervalul	$w_{2c} - P_{pur}$	$K_1 = -0,79$	$K_2 = -2,36$
cusp analitic - intersecția virialelor (w_{2a})			0,68

TABELUL 9. Stabilirea concentrației critice (w_{2c}) prin DMA

Fracție masică plastifiant (w_1)	Fracție masică PVC (w_2)	Pic Tan δ = funcție de temperatură	
		Temperatura (°C)	Tan δ
0,20	0,80	47,86	0,5711
0,30	0,70	29,85	0,4000
0,35	0,65	13,57	0,3789
0,38 → cusp	0,62	7,16	0,3368
0,40	0,60	-3,55	0,3391

VIRIAL 158.20, 0.77, 0.49, -0.70, -2.96

VIRIAL 158.20, 0.77, 0.49, 0.34, -0.02

GORDON-VIRIAL TG PLOT

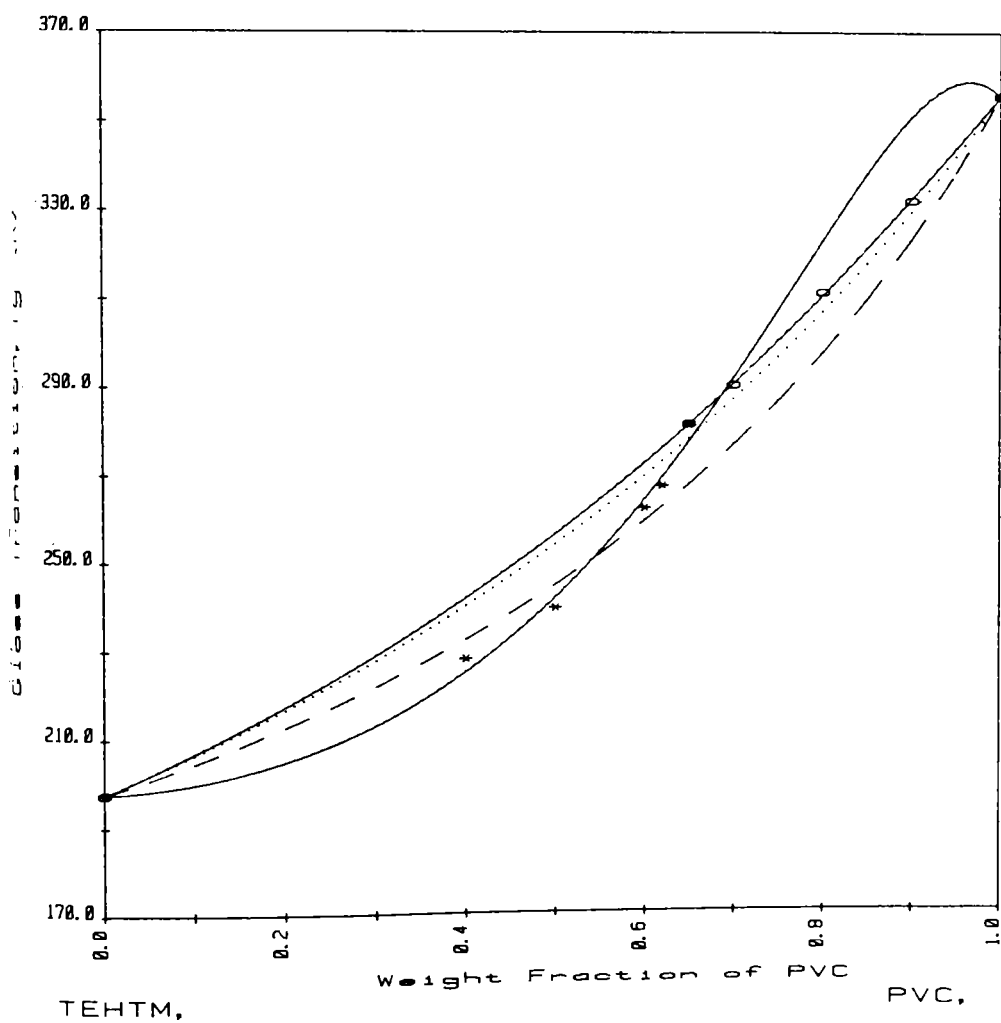


FIGURA 25. Dependența $T_g=f(\text{compoziție})$ pentru amestecul PVC-TEHTM

S 141

TABELUL 10. Caracteristici generale

M (g/mol)	362,44
d (g/cc)	1,091
α (K ⁻¹)	0,0007
T _g (K)	188,0
TCS (°C)	95
δ_s [cal/cc] ^{1/2}	9,30
δ [cal/cc] ^{1/2}	9,32

TABELUL 11. Temperatura de vitrifiere a amestecurilor PVC-plastifiant

Nr. crt.	Conținut in PVC [fracție masică]	T _g amestec	
		(°C)	(K)
1	1,00	82,54	355,70
2	0,90	55,10	328,26
3	0,80	29,30	302,46
4	0,75	16,40	289,56
5	0,70	4,70	277,86
6	0,67	1,20	274,36
7	0,65	-10,00	263,16
8	0,60	-24,40	248,76
9	0,50	-41,00	232,16
10	0,45	-50,70	222,46
11	0,00	-85,16	188,00

TABELUL 12. Caracterizarea cusp-ului

cusp experimental			
fracția masică critică a PVC (w _{2c})			0,67
fracția molară critică a S 141 (x _{1c})			0,078
meri PVC corespunzând unei molecule de S 141			11,8
Viriale $\Delta T_g = T_{g2} - T_{g1} = 167,7K$		K' = 0,84	K = 0,44
pe intervalul PVC _{pur} - w _{2c}		K ₁ = 0,00	K ₂ = -0,28
pe intervalul w _{2c} - P _{pur}		K ₁ = -0,85	K ₂ = -1,95
cusp analitic - intersecția virialelor (w _{2a})			0,69

TABELUL 13. Stabilirea concentrației critice (w_{2c}) prin DMA

Fracție masică plastifiant (w ₁)	Fracție masică PVC (w ₂)	Pic Tan δ = funcție de temperatură	
		Temperatura (°C)	Tan δ
0,30	0,70	9,59	0,4183
0,33 → cusp	0,67	5,41	0,3928
0,35	0,65	0,37	0,4134

VIRIAL 187.70. 0.84. 0.44. -0.85. -1.05

VIRIAL 187.70. 0.84. 0.44. -0.00. -0.28

GORDON-VIRIAL TG PLOT

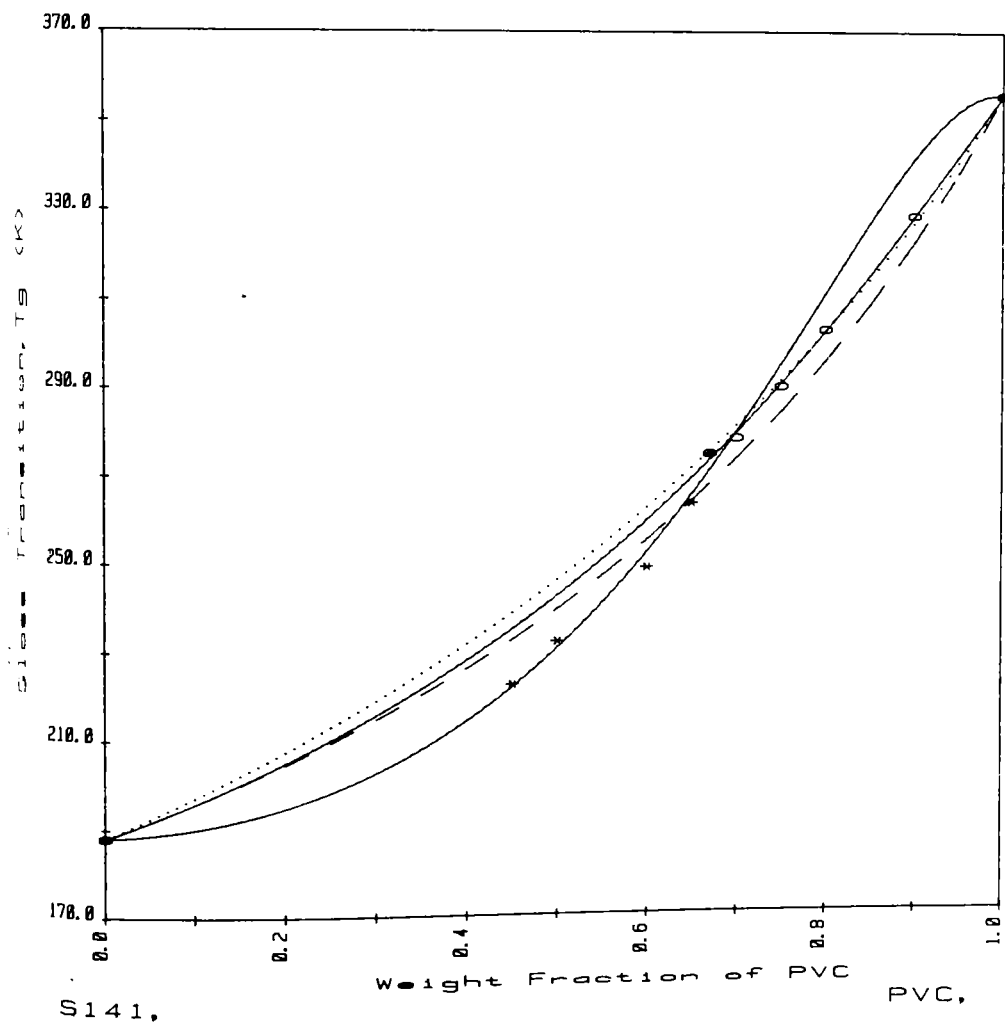


FIGURA 26. Dependența $T_g=f(\text{compoziție})$ pentru amestecul PVC-S 141

DIDA

TABELUL 14. Caracteristici generale

M (g/mol)	426,76
d (g/cc)	0,918
α (K ⁻¹)	0,0008
T _g (K)	176,16
TCS (°C)	156
δ_s [cal/cc] ^{1/2}	8,25
δ [cal/cc] ^{1/2}	8,08

TABELUL 15. Temperatura de vitrifiere a amestecurilor PVC-plastifiant

Nr. crt.	Conținut în PVC [fracție masică]	T _g amestec	
		(°C)	(K)
1	1,00	82,54	355,70
2	0,90	49,10	322,26
3	0,80	20,00	293,16
4	0,75	10,00	283,16
5	0,72	-14,60	258,56
6	0,70	-23,60	249,56
7	0,65	-37,60	235,56
8	0,60	-51,50	221,66
9	0,50	-67,50	205,66
10	0,45	-76,00	197,16
11	0,00	-97,00	176,16

TABELUL 16. Caracterizarea cusp-ului

cusp experimental			
fracția masică critică a PVC (w _{2c})			0,75
fracția molară critică a DIDA (x _{1c})			0,047
meri PVC corespunzând unei molecule de DIDA			20,3
Viriale $\Delta T_g = T_{g2} - T_{g1} = 79,54K$		K' = 0,73	K = 0,36
pe intervalul PVC _{pur} - w _{2c}		K ₁ = 0,34	K ₂ = 0,11
pe intervalul w _{2c} - P _{pur}		K ₁ = -1,34	K ₂ = -2,76
cusp analitic - intersecția virialelor (w _{2a})			0,79

TABELUL 17. Stabilirea concentrației critice (w_{2c}) prin DMA

Fracție masică plastifiant (w ₁)	Fracție masică PVC (w ₂)	Pic Tan δ = funcție de temperatură	
		Temperatura (°C)	Tan δ
0,20	0,80	18,41	0,1402
0,25 → cusp	0,75	3,13	0,1295
0,30	0,70	-12,57	0,1305

VIRIAL 170.54. 0.73. 0.30. -1.34. -2.70

VIRIAL 170.54. 0.73. 0.30. 0.34. 0.11

GORDON-VIRIAL TG PLOT

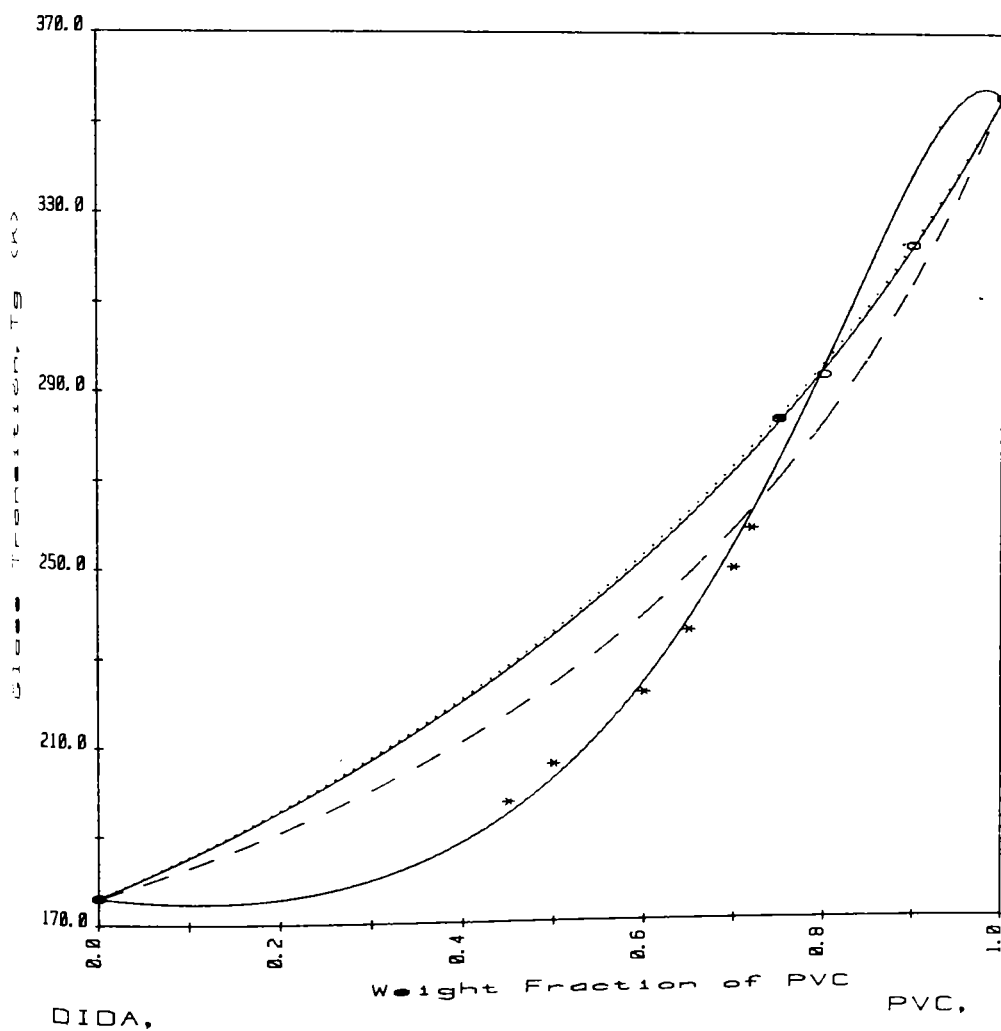


FIGURA 27. Dependența $T_g=f(\text{compoziție})$ pentru amestecul PVC-DIDA

BDDC

TABELUL 18. Caracteristici generale

M (g/mol)	398,70
d (g/cc)	0,960
α (K ⁻¹)	0,0008
T _g (K)	192,66
TCS (°C)	109
δ_s [cal/cc] ^{1/2}	8,56
δ [cal/cc] ^{1/2}	8,48

TABELUL 19. Temperatura de vitrifiere a amestecurilor PVC-plastifiant

Nr. crt.	Conținut în PVC [fracție masică]	T _g amestec	
		(°C)	(K)
1	1,00	82,54	355,70
2	0,90	55,72	328,88
3	0,80	30,04	303,20
4	0,77	18,84	292,00
5	0,75	14,84	288,00
6	0,72	6,14	279,30
7	0,70	1,34	274,50
8	0,65	-14,02	259,14
9	0,60	-28,66	244,50
10	0,50	-47,85	225,31
11	0,00	-80,50	192,66

TABELUL 20. Caracterizarea cusp-ului

cusp experimental			
fracția masică critică a PVC (w _{2c})			0,72
fracția molară critică a BDDC (x _{1c})			0,057
meri PVC corespunzând unei molecule de BDDC			16,5
Viriale $\Delta T_g = T_{g2} - T_{g1} = 163,0K$		K' = 0,75	K = 0,41
pe intervalul PVC _{pur} - w _{2c}		K ₁ = -0,29	K ₂ = -0,75
pe intervalul w _{2c} - P _{pur}		K ₁ = -1,16	K ₂ = -2,45
cusp analitic - intersecția virialelor (w _{2a})			0,72

TABELUL 21. Stabilirea concentrației critice (w_{2c}) prin DMA

Fracție masică plastifiant (w ₁)	Fracție masică PVC (w ₂)	Pic Tan δ = funcție de temperatură	
		Temperatura (°C)	Tan δ
0,23	0,77	31,21	0,4105
0,25	0,75	23,76	0,3813
0,28 → cusp	0,72	8,43	0,3615
0,30	0,60	-3,33	0,3549
0,35	0,65	-12,76	0,3746

VIRIAL 103.04, 0.75, 0.41, -1.10, -2.45

VIRIAL 103.04, 0.75, 0.41, -0.20, -0.75

GORDON-VIRIAL TG PLOT

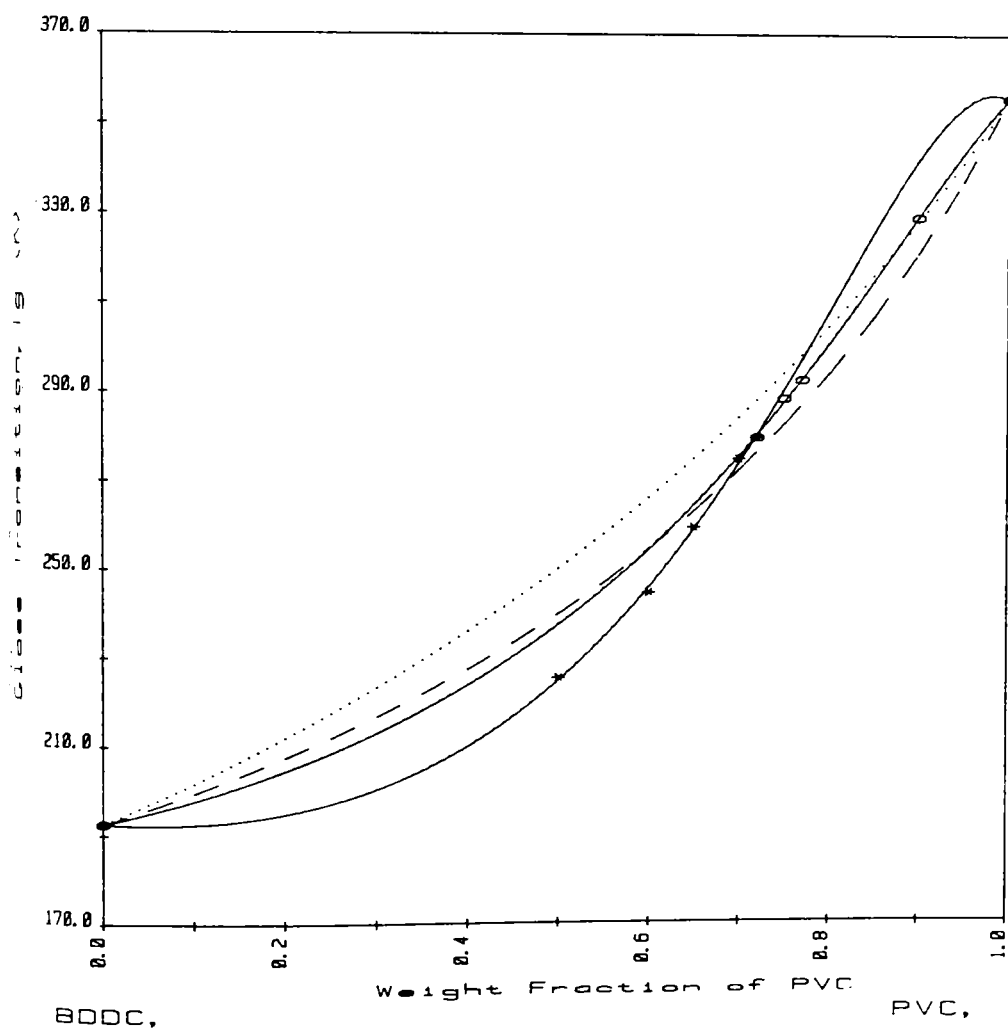


FIGURA 28. Dependența $T_g=f(\text{compoziție})$ pentru amestecul PVC-BDDC

DNOP

TABELUL 22. Caracteristici generale

M (g/mol)	390,62
d (g/cc)	0,974
α (K^{-1})	0,0008
T_g (K)	184,16
TCS ($^{\circ}C$)	119
δ_s [cal/cc] $^{1/2}$	8,89
δ [cal/cc] $^{1/2}$	9,00

TABELUL 23. Temperatura de vitrifiere a amestecurilor PVC-plastifiant

Nr. crt.	Conținut in PVC [fracție masică]	T_g amestec	
		($^{\circ}C$)	(K)
1	1,00	82,54	355,70
2	0,90	51,00	324,16
3	0,80	24,10	297,26
4	0,75	12,04	285,20
5	0,72	6,01	279,17
6	0,69	-5,83	267,33
7	0,66	-14,16	259,00
8	0,61	-26,53	246,63
9	0,54	-39,34	233,82
10	0,45	-57,75	215,41
11	0,00	-89,00	184,16

TABELUL 24. Caracterizarea cusp-ului

cusp experimental		
fracția masică critică a PVC (w_{2c})		0,72
fracția molară critică a DNOP (x_{1c})		0,059
meri PVC corespunzând unei molecule de DNOP		16,0
Viriale $\Delta T_g = T_{g2} - T_{g1} = 171,5K$	$K' = 0,77$	$K = 0,40$
pe intervalul PVC $_{pur}$ - w_{2c}	$K_1 = 0,07$	$K_2 = -0,19$
pe intervalul w_{2c} - PVC $_{pur}$	$K_1 = -0,73$	$K_2 = -1,69$
cusp analitic - intersecția virialelor (w_{2a})		0,74

VIRIAL 171.54. 0.77. 0.40. -0.73. -1.00

VIRIAL 171.54. 0.77. 0.40. 0.07. -0.10

GORDON-VIRIAL TG PLOT

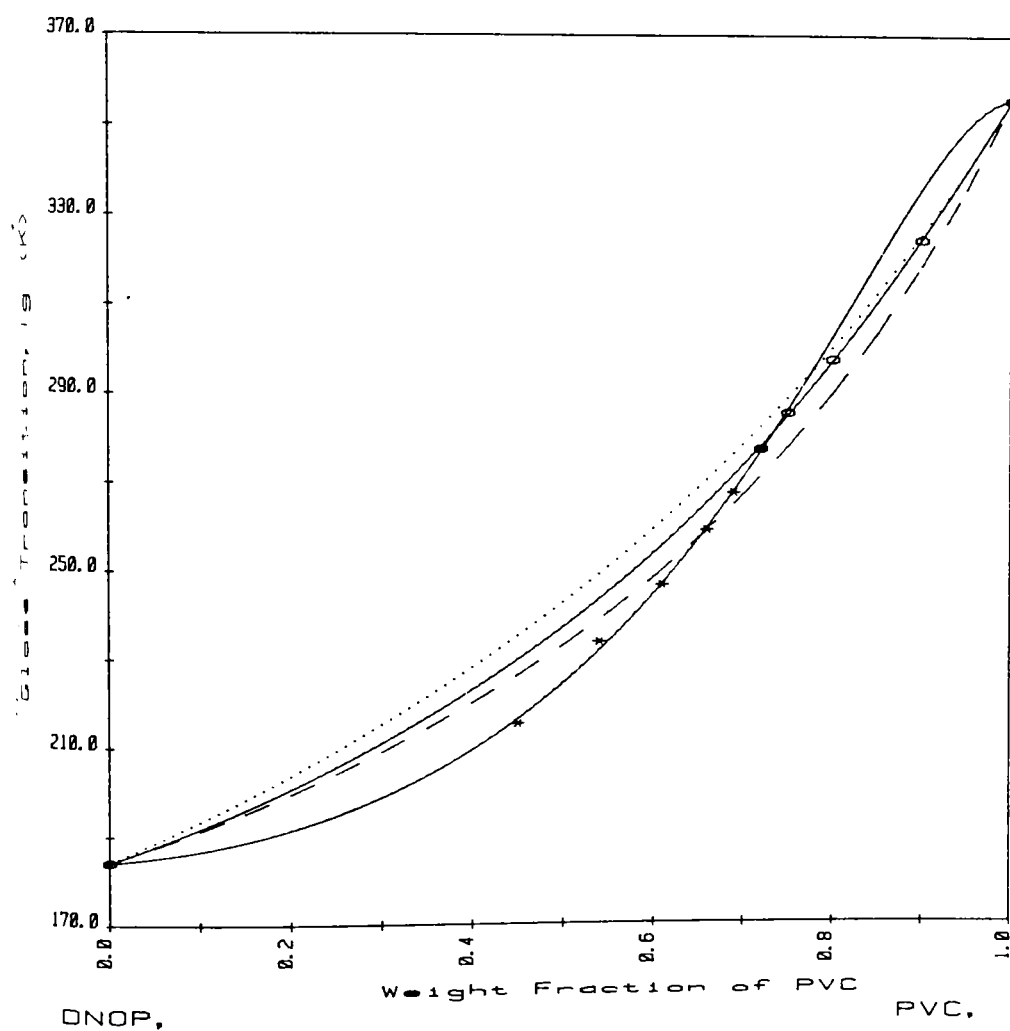


FIGURA 29. Dependența $T_g=f(\text{compoziție})$ pentru amestecul PVC-DNOP

S 261

TABELUL 25. Caracteristici generale

M (g/mol)	368,51
d (g/cc)	1,070
α (K ⁻¹)	0,0008
T _g (K)	206,73
TCS (°C)	108
δ_s [cal/cc] ^{1/2}	9,50
δ [cal/cc] ^{1/2}	9,57

TABELUL 26. Temperatura de vitrifiere a amestecurilor PVC-plastifiant

Nr. crt.	Conținut in PVC [fracție masică]	T _g amestec	
		(°C)	(K)
1	1,00	82,54	355,70
2	0,90	57,80	330,96
3	0,80	34,40	307,56
4	0,70	17,40	290,56
5	0,65	6,30	279,46
6	0,62	-1,20	271,96
7	0,60	-8,30	264,86
8	0,50	-28,30	244,86
9	0,40	-36,30	236,86
10	0,00	-66,43	206,73

TABELUL 27. Caracterizarea cusp-ului

cusp experimental		
fracția masică critică a PVC (w_{2c})		0,62
fracția molară critică a S 261 (x_{1c})		0,094
meri PVC corespunzând unei molecule de S 261		9,6
Viriale $\Delta Tg = Tg_2 - Tg_1 = 149,0K$	$K' = 0,82$	$K = 0,48$
pe intervalul PVC _{pur} - w_{2c}	$K_1 = 0,05$	$K_2 = -0,11$
pe intervalul w_{2c} - PVC _{pur}	$K_1 = -0,70$	$K_2 = -1,54$
cusp analitic - intersecția virialelor (w_{2a})		0,70

TABELUL 28. Stabilirea concentrației critice (w_{2c}) prin DMA

Fracție masică plastifiant (w_1)	Fracție masică PVC (w_2)	Pic Tan δ = funcție de temperatură	
		Temperatura (°C)	Tan δ
0,35	0,65	9,92	0,5186
0,38 → cusp	0,62	4,18	0,4755
0,40	0,60	-1,38	0,5059

VIRIAL 148.07, 0.02, 0.48, -0.70, -1.54

VIRIAL 148.07, 0.02, 0.48, 0.05, -0.11

GORDON-VIRIAL TG PLOT

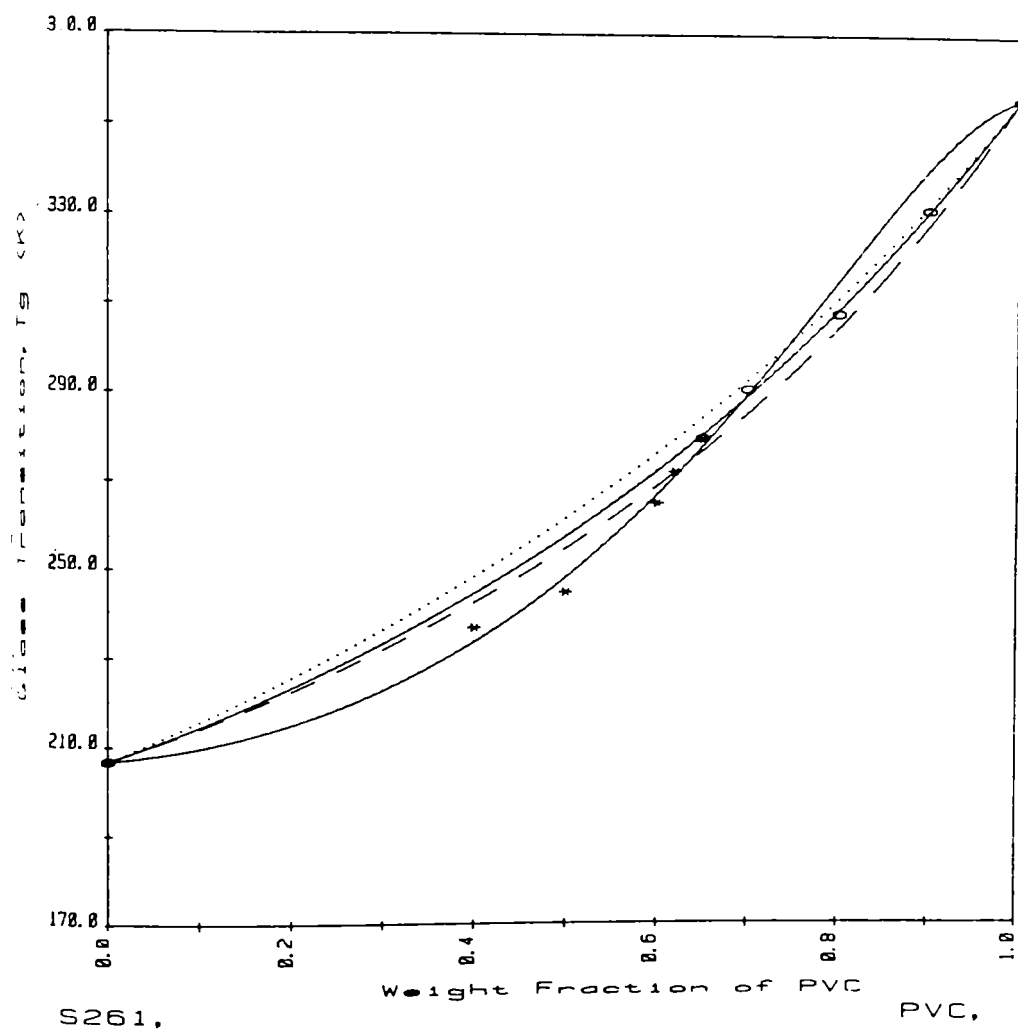


FIGURA 30. Dependența $T_g=f(\text{compoziție})$ pentru amestecul PVC-S 261

DBPP

TABELUL 29. Caracteristici generale

M (g/mol)	394,56
d (g/cc)	1,003
α (K ⁻¹)	0,0008
T _g (K)	183,16
TCS (°C)	122
δ_s [cal/cc] ^{1/2}	8,75
δ [cal/cc] ^{1/2}	9,35

TABELUL 30. Temperatura de vitrifiere a amestecurilor PVC-plastifiant

Nr. crt.	Conținut in PVC [fracție masică]	T _g amestec	
		(°C)	(K)
1	1,00	82,54	355,70
2	0,90	59,80	332,96
3	0,80	34,60	307,76
4	0,75	22,90	296,06
5	0,73	16,30	289,46
6	0,70	4,30	277,46
7	0,65	-9,40	263,76
8	0,60	-28,90	244,26
9	0,50	-54,00	219,16
10	0,45	-60,50	212,66
11	0,00	-90,00	183,16

TABELUL 31. Caracterizarea cusp-ului

cusp experimental			
fracția masică critică a PVC (w _{2c})			0,73
fracția molară critică a DBPP (x _{1c})			0,055
meri PVC corespunzând unei molecule de DBPP			17,2
Viriale $\Delta T_g = T_{g2} - T_{g1} = 172,5K$		K' = 0,79	K = 0,41
pe intervalul PVC _{pur} - w _{2c}		K ₁ = 0,23	K ₂ = -0,34
pe intervalul w _{2c} - P _{pur}		K ₁ = -1,23	K ₂ = -3,07
cusp analitic - intersecția virialelor (w _{2a})			0,74

TABELUL 32. Stabilirea concentrației critice (w_{2c}) prin DMA

Fracție masică plastifiant (w ₁)	Fracție masică PVC (w ₂)	Pic Tan δ = funcție de temperatură	
		Temperatura (°C)	Tan δ
0,25	0,75	32,12	0,4711
0,27 → cusp	0,73	25,64	0,3743
0,30	0,70	19,89	0,3902

VIRIAL 172.54, 0.79, 0.41, -1.29, -9.07

VIRIAL 172.54, 0.70, 0.41, 0.29, -0.94

GORDON-VIRIAL Tg PLOT

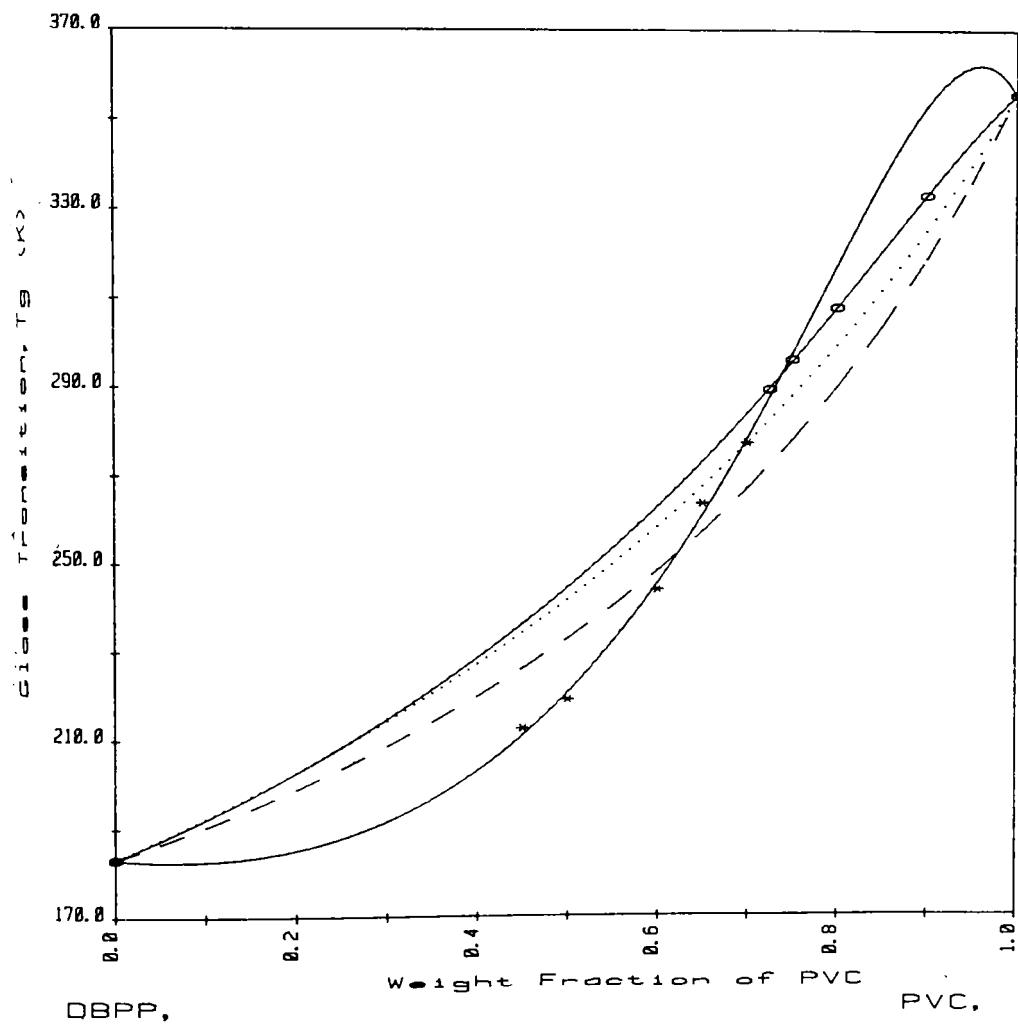


FIGURA 31. Dependența $T_g=f(\text{compoziție})$ pentru amestecul PVC-DBPP

KODA

TABELUL 33. Caracteristici generale

M (g/mol)	286,46
d (g/cc)	0,945
α (K ⁻¹)	0,0008
T _g (K)	172,56
TCS (°C)	138
δ_s [cal/cc] ^{1/2}	8,19
δ [cal/cc] ^{1/2}	8,14

TABELUL 34. Temperatura de vitrifiere a amestecurilor PVC-plastifiant

Nr. crt.	Conținut în PVC [fracție masică]	T _g amestec	
		(°C)	(K)
1	1,00	82,54	355,70
2	0,90	55,60	328,76
3	0,80	27,90	301,06
4	0,70	0,90	274,06
5	0,68	-6,43	266,73
6	0,65	18,30	254,86
7	0,63	-19,80	253,36
8	0,60	-33,80	239,36
9	0,50	-58,80	214,36
10	0,40	-72,90	200,26
11	0,00	-100,60	172,56

TABELUL 35. Caracterizarea cusp-ului

cusp experimental			
fracția masică critică a PVC (w _{2c})			0,70
fracția molară critică a KODA (x _{1c})			0,085
meri PVC corespunzând unei molecule de KODA			10,7
Viriale $\Delta T_g = T_{g2} - T_{g1} = 183,1K$		K' = 0,75	K = 0,36
pe intervalul PVC _{pur} - w _{2c}		K ₁ = 0,25	K ₂ = -0,20
pe intervalul w _{2c} - P _{pur}		K ₁ = -0,87	K ₂ = -2,72
cusp analitic - intersecția virialelor (w _{2a})			0,70

TABELUL 36. Stabilirea concentrației critice (w_{2c}) prin DMA

Frație masică plastifiant (w ₁)	Frație masică PVC (w ₂)	Pic Tan δ = funcție de temperatură	
		Temperatura (°C)	Tan δ
0,27	0,73	16,10	0,3734
0,30 → cusp	0,70	13,52	0,3406
0,33	0,67	3,06	0,3796

VIRIAL 189.14, 0.75, 0.30, -0.87, -2.72

VIRIAL 189.14, 0.75, 0.30, 0.25, -0.32

GORDON-VIRIAL T_g PLOT

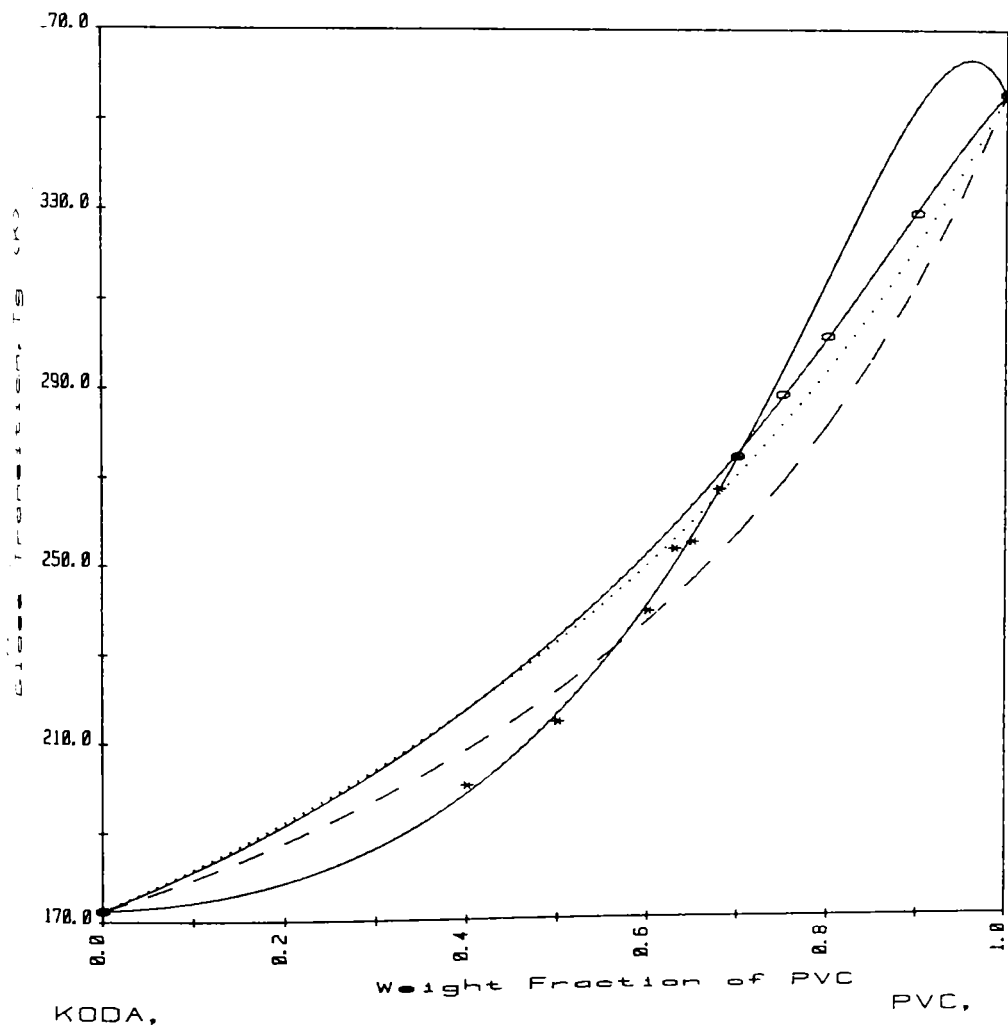


FIGURA 32. Dependența $T_g=f(\text{compoziție})$ pentru amestecul PVC-KODA

KODADB

TABELUL 37. Caracteristici generale

M (g/mol)	354,48
d (g/cc)	1,176
α (K ⁻¹)	0,0007
T _g (K)	228,66
TCS (°C)	100,0
δ_s [cal/cc] ^{1/2}	10,09
δ [cal/cc] ^{1/2}	9,34

TABELUL 38. Temperatura de vitrifiere a amestecurilor PVC-plastifiant

Nr. crt.	Conținut în PVC [fracție masică]	T _g amestec	
		(°C)	(K)
1	1,00	82,54	355,70
2	0,90	65,10	338,26
3	0,80	43,00	316,16
4	0,70	26,30	299,46
5	0,65	18,40	291,56
6	0,60	12,10	285,26
7	0,55	1,10	274,26
8	0,50	-5,30	267,86
9	0,45	-11,40	261,76
10	0,40	-20,60	252,56
11	0,35	-24,50	248,66
12	0,00	-44,50	228,66

TABELUL 39. Caracterizarea cusp-ului

cusp experimental			
fracția masică critică a PVC (w_{2c})			0,60
fracția molară critică a KODADB (x_{1c})			0,105
meri PVC corespunzând unei molecule de KODADB			8,5
Viriale	$\Delta T_g = T_{g2} - T_{g1} = 127K$	$K' = 0,88$	$K = 0,57$
pe intervalul PVC	$w_{pur} - w_{2c}$	$K_1 = -0,31$	$K_2 = -0,50$
pe intervalul	$w_{2c} - P_{pur}$	$K_1 = -0,82$	$K_2 = -1,63$
cusp analitic - intersecția virialelor (w_{2a})			0,60

VIRIAL 127.04, 0.00, 0.57, -0.02, -1.03

VIRIAL 127.04, 0.00, 0.57, -0.31, -0.50

GORDON-VIRIAL Tg PLOT

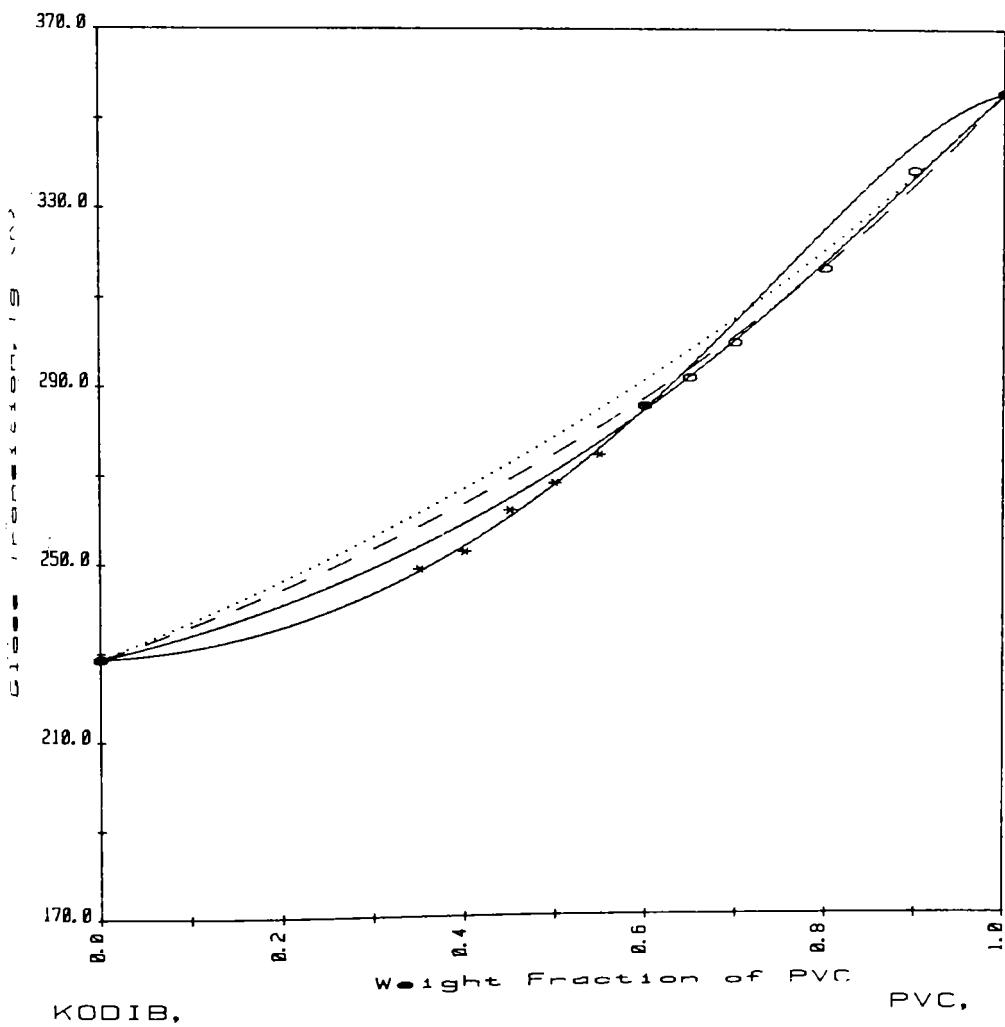


FIGURA 33. Dependența $T_g=f(\text{compoziție})$ pentru amestecul PVC-KODADB

BDDB

TABELUL 40. Caracteristici generale

M (g/mol)	298,36
d (g/cc)	1,123
α (K ⁻¹)	0,0007
T _g (K)	219,16
TCS (°C)	97
δ_s [cal/cc] ^{1/2}	9,78
δ [cal/cc] ^{1/2}	10,01

TABELUL 41. Temperatura de vitrifiere a amestecurilor PVC-plastifiant

Nr. crt.	Conținut în PVC [fracție masică]	T _g amestec	
		(°C)	(K)
1	1,00	82,54	355,70
2	0,90	57,84	331,00
3	0,80	35,70	308,86
4	0,75	26,40	299,56
5	0,70	16,60	289,76
6	0,65	6,00	279,16
7	0,60	-0,40	272,76
8	0,55	-16,50	257,11
9	0,50	-22,70	250,46
10	0,40	-32,90	240,26
11	0,00	-54,00	219,16

TABELUL 42. Caracterizarea cusp-ului

cusp experimental		
fracția masică critică a PVC (w_{2c})		0,60
fracția molară critică a BDDB (x_{1c})		0,122
meri PVC corespunzând unei molecule de BDDB		7,16
Viriale $\Delta Tg = Tg_2 - Tg_1 = 136,5K$	$K' = 0,85$	$K = 0,52$
pe intervalul PVC _{pur} - w_{2c}	$K_1 = -0,41$	$K_2 = -0,48$
pe intervalul w_{2c} - P _{pur}	$K_1 = -1,11$	$K_2 = -1,89$
cusp analitic - intersecția virialelor (w_{2a})		0,65

VIRIAL 130.54, 0.05, 0.52, -1.11, -1.00

VIRIAL 130.54, 0.05, 0.52, -0.41, -0.40

GORDON-VIRIAL Tg PLOT

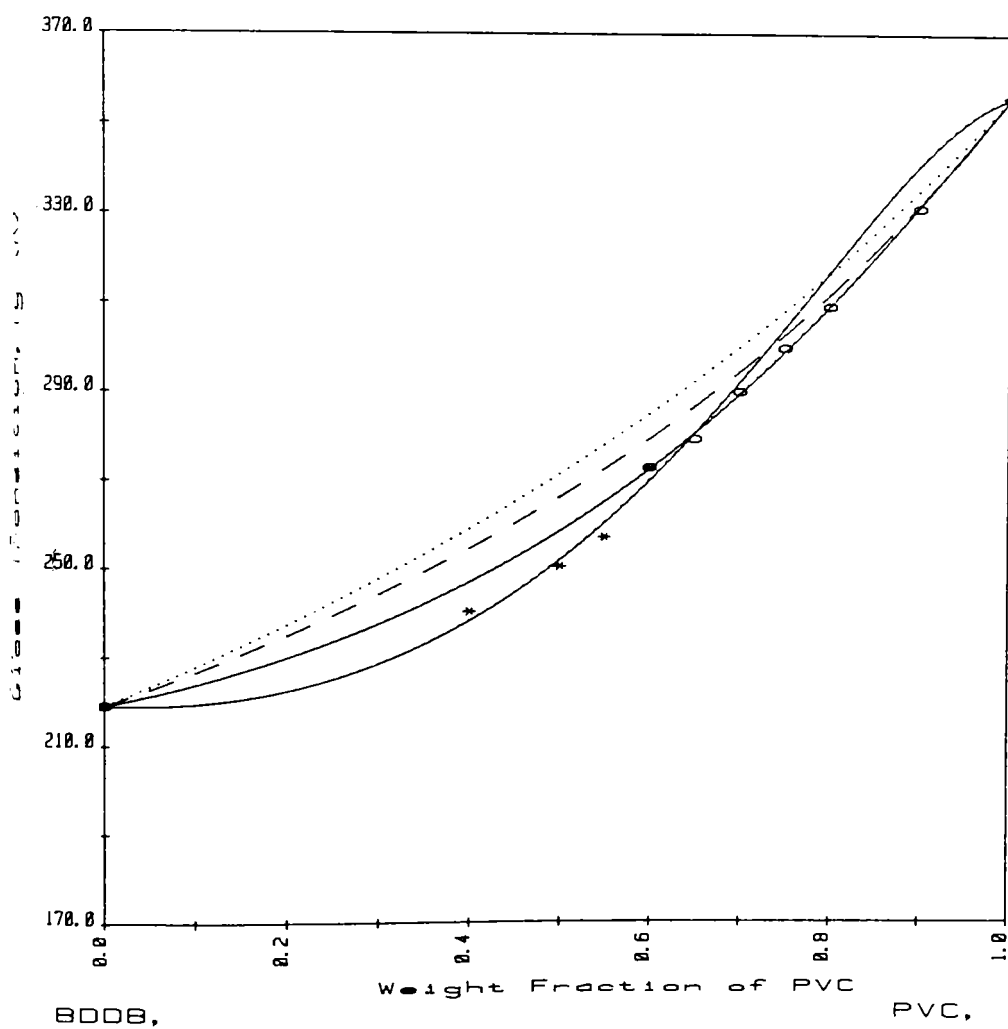


FIGURA 34. Dependența $T_g=f(\text{compoziție})$ pentru amestecul PVC-BDDB

EHDDB

TABELUL 43. Caracteristici generale

M (g/mol)	354,48
d (g/cc)	1,173
α (K ⁻¹)	0,0007
T _g (K)	223,66
TCS (°C)	108
δ_s [cal/cc] ^{1/2}	10,29
δ [cal/cc] ^{1/2}	9,51

TABELUL 44. Temperatura de vitriflare a amestecurilor PVC-plastifiant

Nr. crt.	Conținut în PVC [fracție masică]	T _g amestec	
		(°C)	(K)
1	1,00	82,54	355,70
2	0,90	59,00	332,16
3	0,80	40,30	313,46
4	0,75	32,00	305,16
5	0,70	24,84	298,00
6	0,65	12,80	285,96
7	0,60	5,60	278,76
8	0,50	-10,80	262,36
9	0,40	-26,06	247,10
10	0,00	-49,50	223,66

TABELUL 45. Caracterizarea cusp-ului

cusp experimental		
fracția masică critică a PVC (w_{2c})		0,65
fracția molară critică a EHDDB (x_{1c})		0,087
meri PVC corespunzând unei molecule de EHDDB		10,5
Viriale $\Delta Tg = Tg_2 - Tg_1 = 132,0K$	$K' = 0,88$	$K = 0,55$
pe intervalul PVC _{pur} - w_{2c}	$K_1 = 0,15$	$K_2 = 0,28$
pe intervalul w_{2c} - PVC _{pur}	$K_1 = -0,82$	$K_2 = -1,43$
cusp analitic - intersecția virialelor (w_{2a})		0,65

VIRIAL 132.04, 0.00, 0.55, -0.02, -1.43

VIRIAL 132.04, 0.00, 0.55, 0.15, 0.28

GORDON-VIRIAL TG PLOT

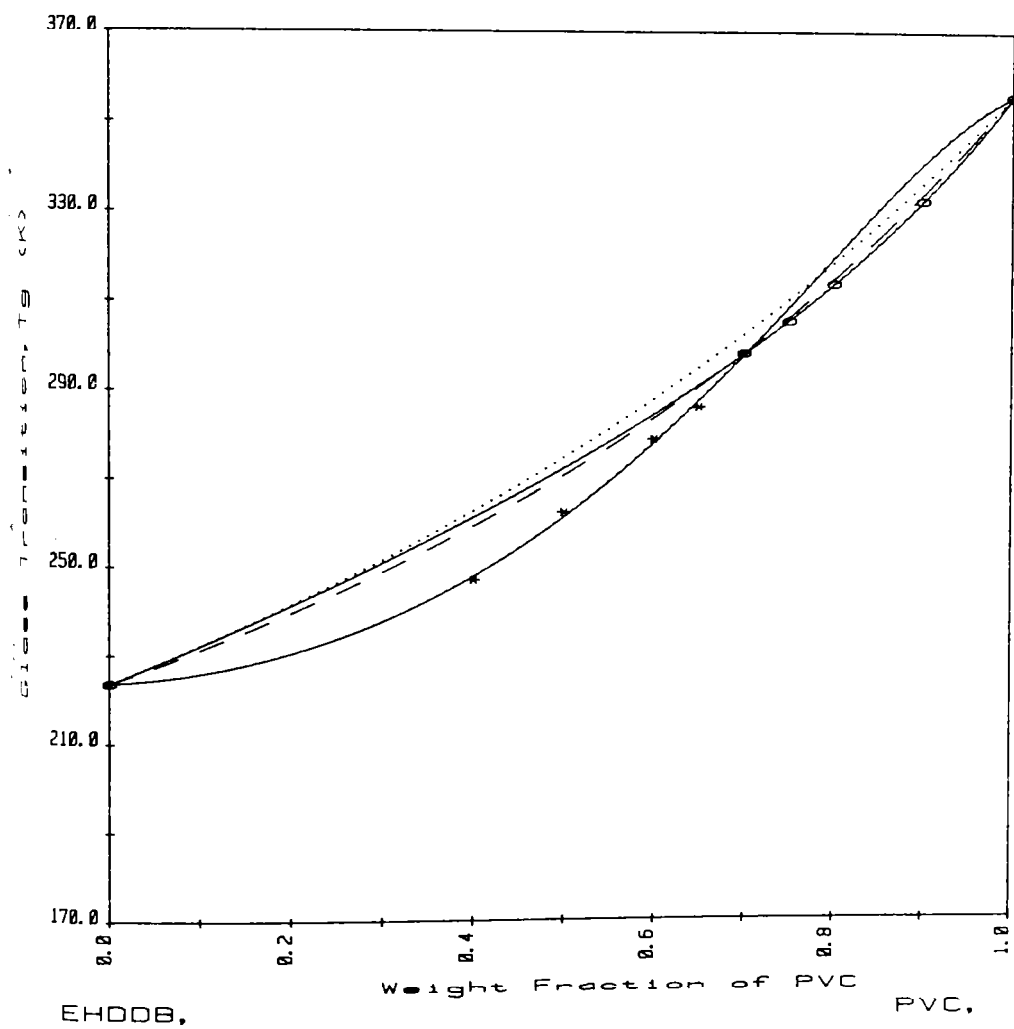


FIGURA 35. Dependența $T_g=f(\text{compoziție})$ pentru amestecul PVC-EHDDB

Din diagramele prezentate rezultă că alegerea cusp-ului se poate face vizual, el fiind punctul începând de la care dependența $T_g=f(\text{compoziție})$ schimbă curbura. Procedeu este nesigur chiar în cazul unui număr suficient de mare de puncte experimentale.

În continuare se propune o metodă nouă de stabilire a cusp-ului. Este cunoscut că în spectrele de relaxare dinamic-mecanică tranziția vitroasă (α) este evidențiată printr-un maxim al curbei $\tan\delta=f(t)$. Acest maxim este intens și ascuțit pentru substanțele pure, dar se aplatizează și se lărgițește pentru amestecuri compatibile. Aplatizarea maximă se înregistrează în domeniul mediu al compoziției. Experimentele de analiză dinamic-mecanică ale sistemelor PVC-plastifiant studiate, efectuate conform modului prezentat în capitolul V au permis să se concluzioneze că amestecul cu compoziția corespunzătoare cusp-ului prezintă picul $\tan\delta$ minim. Acest lucru este ilustrat în tabelele 5, 9, 13, 17, 21, 28, 32 și 36.

Pe baza acestor observații se avansează ipoteza valabilității reciproce: compoziția critică este cea corespunzătoare amestecului care prezintă picul $\tan\delta$ minim /286/.

Acest procedeu de stabilire a cusp-ului s-a dovedit valabil în cazul tuturor plastifianților utilizați. El este exemplificat pe sistemul PVC-BDDC. În dependența inițială $T_g=f(\text{compoziție})$ construită pe baza punctelor 1-3, 5, 7-11 din tabelul 19, localizarea cusp-ului nu era clară. A fost ales punctul 3 ($w_{2c}=0,8$), dar virialele construite pe baza lui au dat rezultate contrare care au bulversat comparația DIDA - BDDC. Nici adăugarea punctelor 4 și 6 nu a clarificat situația. În continuare, pe baza spectrelor de relaxare mecanică cusp-ul a fost localizat la nivelul punctului 6 (vezi tabelul 21). De această dată parametrii virialelor oferă corelări logice cu proprietățile specifice de plastifiant ale BDDC și susțin comparația DIDA - BDDC.

Prin selectarea curbelor $\tan\delta=f(T)$ și suprapunerea lor pe o singură diagramă, identificarea compoziției critice (w_{1c} sau w_{2c}) este imediată. Procedeu este ilustrat în figurile 36-42, în cazul amestecurilor PVC cu DEHP respectiv S 141, rezultate analoge obținându-se pentru toți plastifianții examinați. Cifrele din colțul stânga - sus al diagramei reprezintă procentul de plastifiant în amestec.

Curbele DSC confirmă faptul că plastifianții lărgesc intervalul tranziției vitroase. După cum se observă din spectrele prezentate, substanțele pure au tranziții nete și înguste. Domeniul de temperatură în care se produce tranziția se lărgițește cu creșterea concentrației plastifiantului și apoi de la o anumită concentrație se îngustează din nou. Lărgirea și aplatizarea tranziției au fost atribuite creșterii heterogenității amestecului la scară microscopică /84,287/. Deși macroscopic amestecul apare omogen, începe un proces de separare de fază care determină creșterea intervalului termic în care se produce tranziția.

Spectrele dinamic-mecanice permit o observație similară. Modulul de înmagazinare (E') scade cu o pantă tot mai blândă, iar modulul de pierderi (E'') și tangenta unghiului de pierderi ($\tan\delta$) înregistrează picuri mai puțin intense și mai largi. Se presupune că fluctuațiile largi de compoziție, ca urmare a separării de fază, generează fenomenul /288/.

Alți cercetători afirmă contrariul. Scăderea și apoi creșterea tangentei unghiului de pierderi dielectrice cu creșterea concentrației plastifiantului se datorează creșterii și apoi descreșterii omogenității amestecului /289/. Deci picul minim este asociat cu compatibilitatea maximă.

Prezentele rezultate experimentale pledează pentru ipoteza concordanței dintre heterogenitatea sistemului și lărgimea tranziției. Tangenta unghiului de pierderi mecanice înregistrează valoarea minimă la cusp. Totuși, deoarece lărgimea tranziției vitroase măsurată prin DSC nu înregistrează la cusp o valoare extremă, noi apreciem că la cusp heterogenitatea sistemului este în creștere /286/.

FIGURA 36. Spectrul DMA pentru amestecul 4 PVC-BDDC (TABELUL 19)

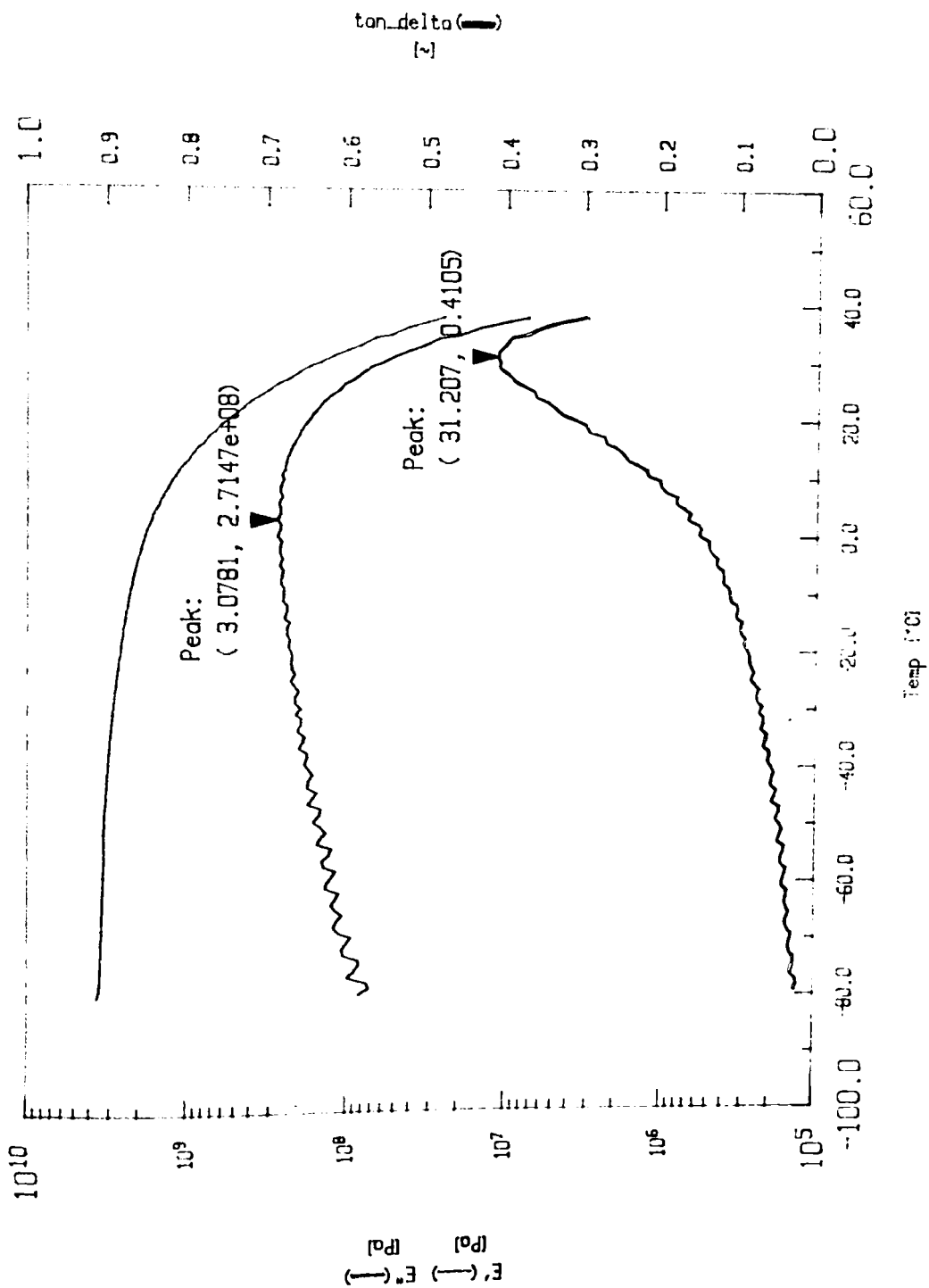


FIGURA 37. Spectrul DMA pentru amestecul 5 PVC-BDDC (TABELUL 19)

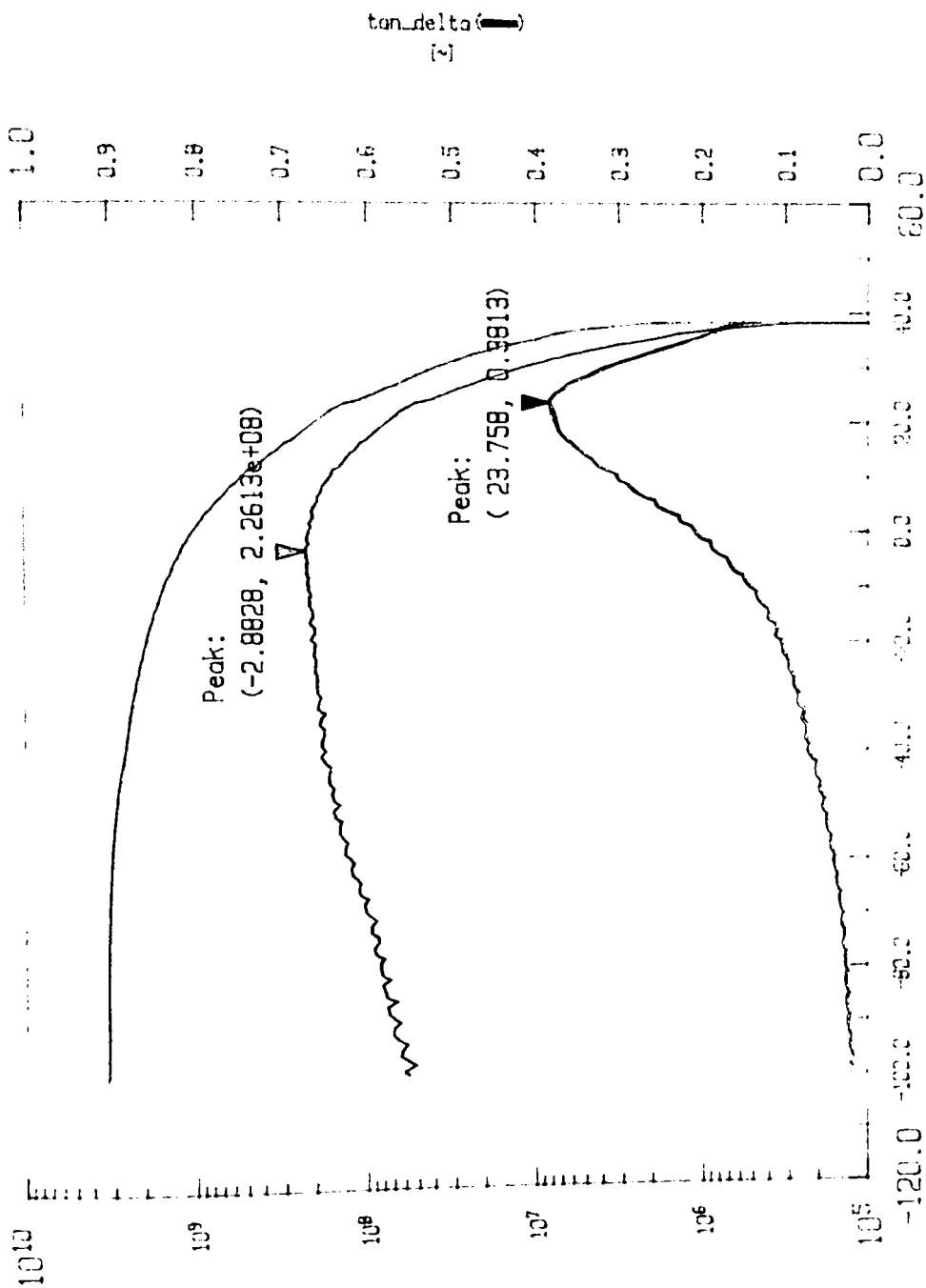


Fig. 37

FIGURA 38. Spectrul DMA pentru amestecul 6 PVC-BDDC (TABELUL 19)

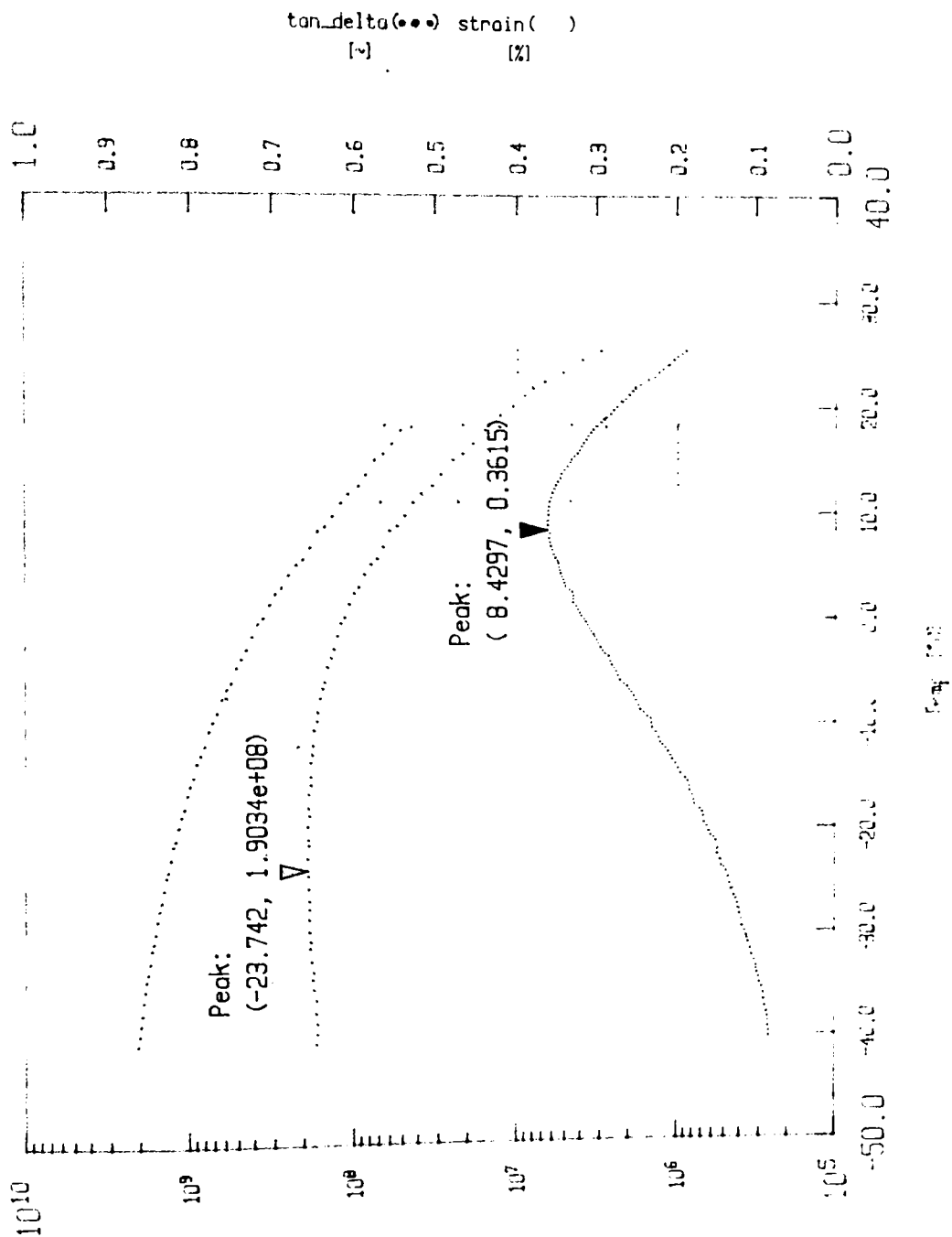


FIGURA 39. Spectrul DMA pentru amestecul 7 PVC-BDDC (TABELUL 19)

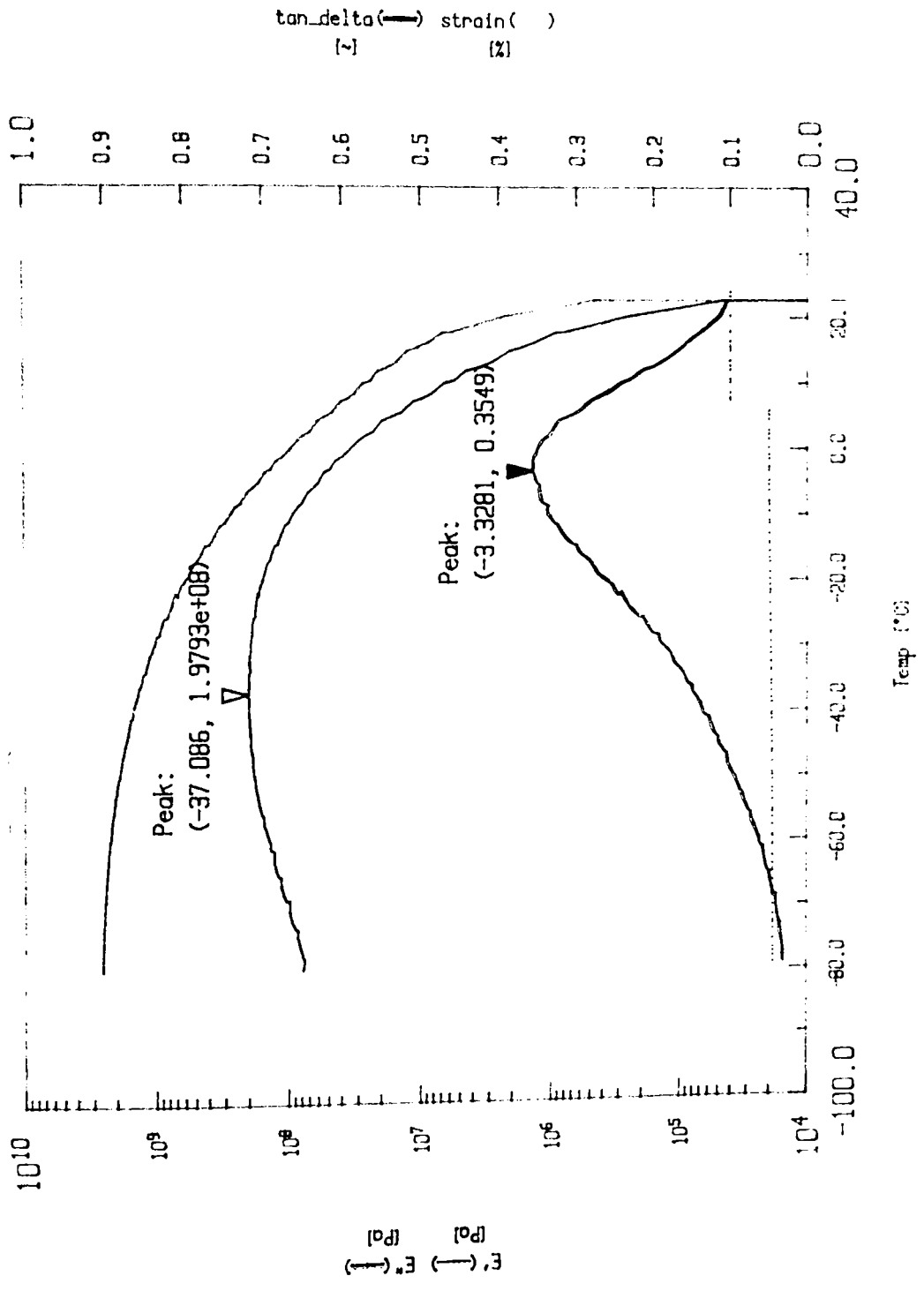


FIGURA 40. Spectrul DMA pentru amestecul 8 PVC-BDDC (TABELUL 19)

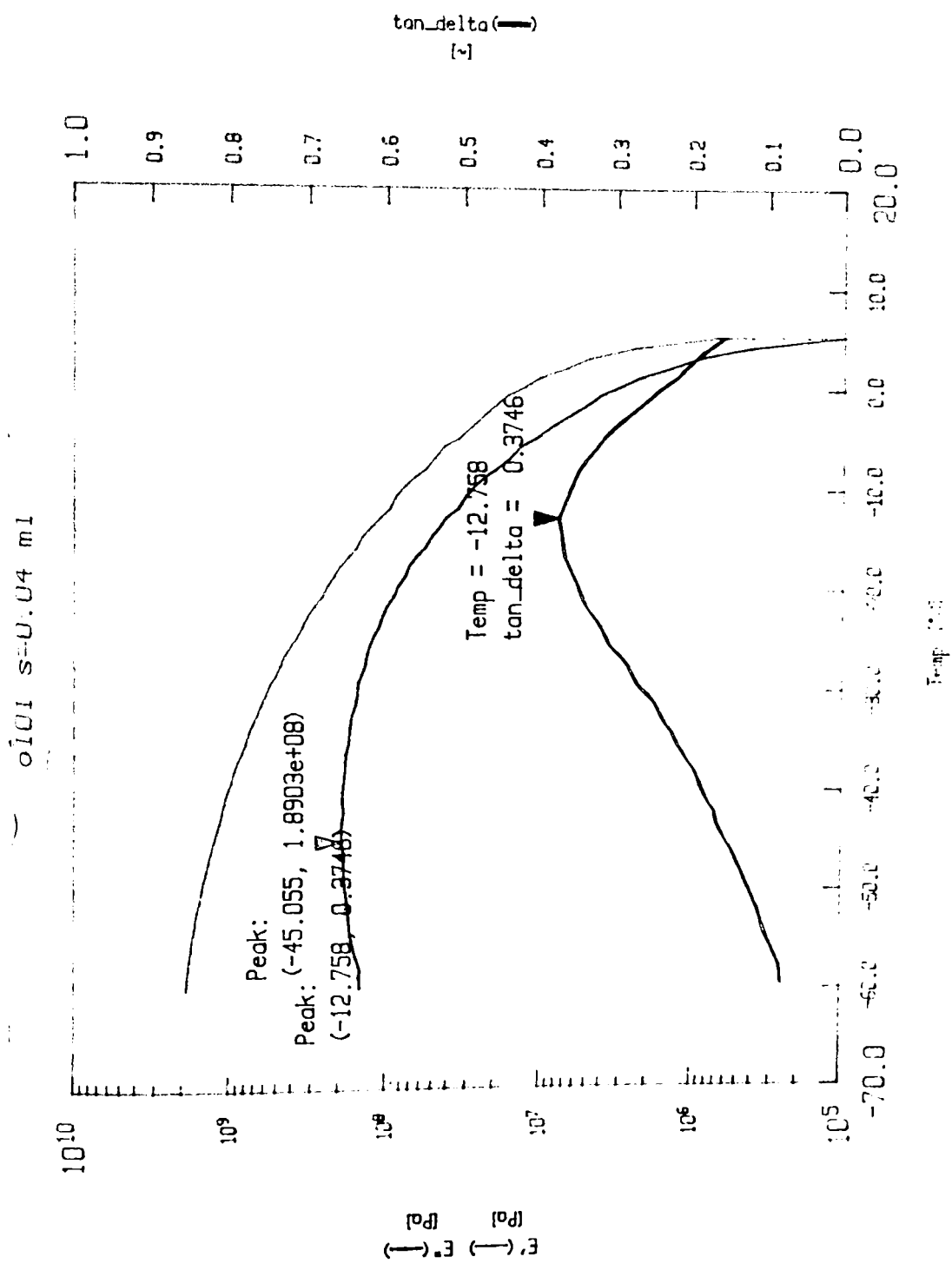


FIGURA 41. Identificarea cusp-ului prin DMA în cazul DEHP

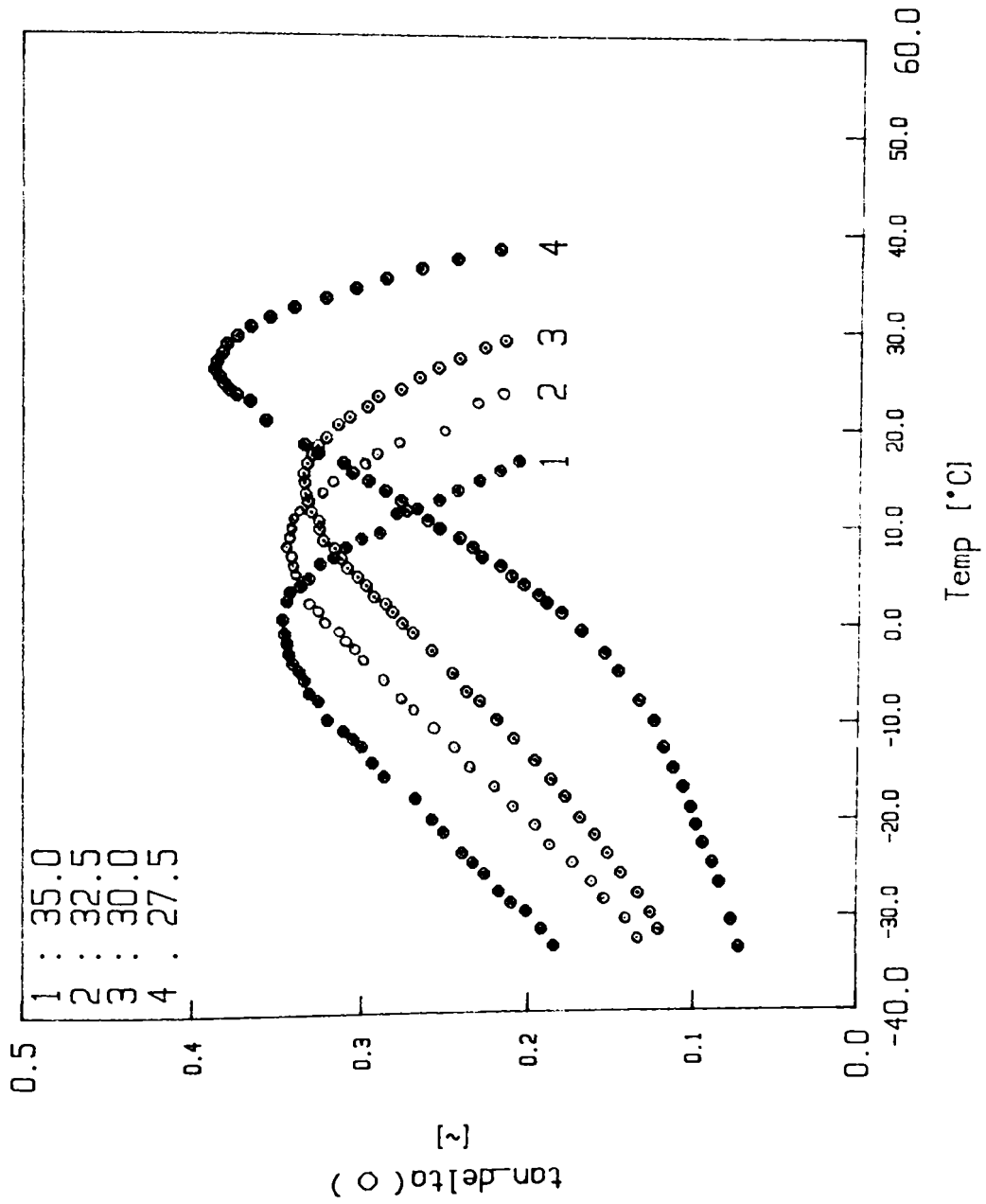
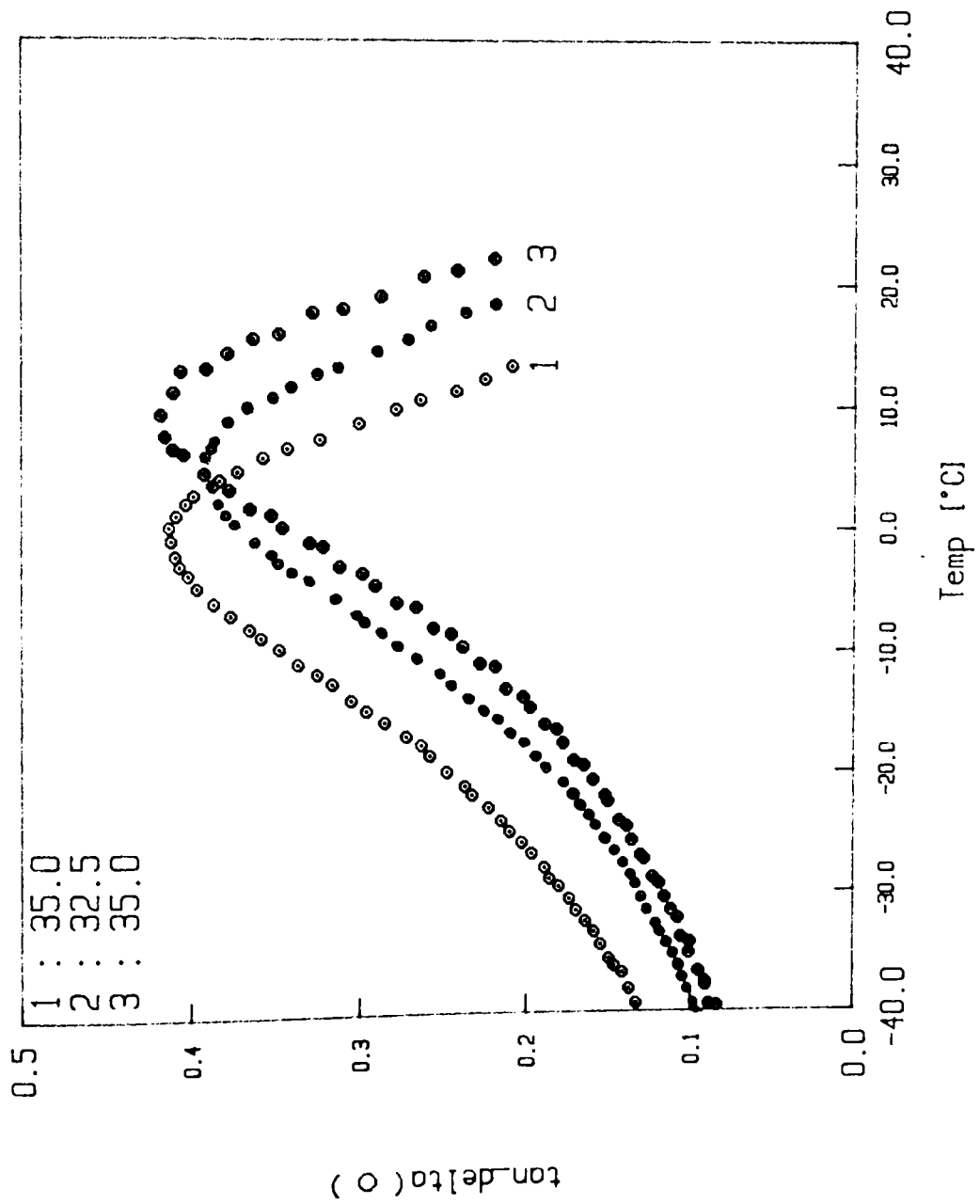


FIGURA 42. Identificarea cusp-ului prin DMA în cazul S 141



III.4. DISCUTIA REZULTATELOR EXPERIMENTALE

III.4.1. Clasificarea plastifianților utilizați pe criterii de structură și polaritate

La studiul corelației structură - proprietăți de plastifiant au fost luate în considerare următoarele criterii:

A. Clasa esterului. Ea este determinată de structura acidului polifuncțional care intră în componența plastifiantului. Din acest punct de vedere se compară plastifianți cu importanță industrială: DEHP, TEHTM, S 141 și DIDA. Datorită deosebirilor structurale mari dintre acești plastifianți, legitățile stabilite aici pot avea caracter general și ar putea fi extinse și asupra altor structuri.

Această serie permite și comparații mai restrânse.

Între DEHP, TEHTM și DIDA pe de o parte și S 141 pe de altă parte se compară esterii carboxilici cu esterul unui acid anorganic (cel mai eficient fosfat).

Comparația clasică esteri aromatic-alifatici (ftalați - molecula conține părți polare, polarizabile și nepolare) - esteri alifatici (lipsesc din moleculă părțile polarizabile) este de asemenea prezentă.

Prin comparația DEHP-TEHTM se observă influența pozitivă a creșterii numărului de grupe polare dar și influența negativă a creșterii volumului moleculei.

B. Structura alcoolului monohidroxilic utilizat în sinteza unor ftalați. Esterii ortoftalici sunt plastifianții de uz general cu cea mai mare răspândire /279/. De aceea orice informație suplimentară asupra comportării lor este importantă. În această lucrare se compară S 261, DBPP, DNOP și DEHP - plastifiantul standard din industria PVC. Prin comparația DNOP-DEHP se va evidenția influența ramificării catenei alcoolului monohidroxilic. În seria DNOP, S261, DBPP apar modificări de structură mai importante. La S 261 o catenă alifatică liniară din molecula DNOP este înlocuită cu o catenă alifatic-aromatică, polarizabilă dar mult mai rigidă, iar la DBPP o grupă metilen din catenă alifatică a DNOP este înlocuită cu un oxigen eteric. Apare astfel un plus de mobilitate și de polaritate.

C. Dispunerea celor două grupe carboxil în diesterii alifatici. Comparația oferă noi evidențe asupra deosebirii dintre esterii „directi” (DIDA) și cei „inverși” (BDDC). În prezent este cunoscut că esterii „directi” sunt plastifianți mai buni decât cei „inverși”. Un ester alifatic este un plastifiant cu atât mai bun cu cât raportul dintre numărul grupelor polare și nepolare din moleculă este mai mare /290/. Criteriul poate fi extins și asupra altor tipuri de esteri, dacă pe lângă grupele polare sunt considerate și grupele polarizabile /29/. Revenind la esterii alifatici, compatibilitatea lor cu PVC a fost corelată și cu distanța dintre grupele carboxil. O catenă alifatică de patru atomi de carbon între grupele carboxil determină compatibilitatea optimă /291,292/. În ambele cazuri între grupele carboxil există o catenă alifatică liniară de 4 atomi de carbon, dar dispunerea grupelor carboxil determină distribuția diferită a densității de electroni de-a lungul moleculei, cu repercursiuni asupra capacității de interacțiune cu PVC /293/.

D. Polaritatea și mobilitatea catenei acidului monocarboxilic din componența unor diesteri pe bază de glicoli. Se compară KODA cu KODADB. Datorită ramificării catenei diolului ambii esteri sunt lichizi la temperatura camerei. Substituția acidului izobutiric din molecula KODA cu acidul benzoic determină însă modificarea spectaculoasă (dar așteptată) a mobilității catenei și volumului moleculei. Astfel se compune efectul pozitiv al polarizabilității nucleului aromatic cu efectul negativ al rigidității sale și al creșterii volumului moleculei.

E. Gradul de ramificare al glicolului din diverși diesteri benzoici. Se compară BDDDB, EHDDDB și KODADB, esteri benzoici pe bază de 1,3 dioli ramificați. La aceiași tip de grupe hidroxil în glicolul inițial (1 - primar, 3 - secundar) și aceeași distanță și dispunere a grupelor carboxil, poziția și volumul ramificațiilor determină volumul moleculei și, prin efectul lor de împiedicare sterică, disponibilitatea grupelor esterice de a interacționa cu PVC.

III.4.2. Caracterizarea cusp-ului experimental

Dependențele $T_g=f(\text{compoziție})$ au demonstrat clar existența cusp-ului în cazul tuturor plastifiantilor utilizați. Concentrația critică la cusp (w_c) precum și intensitatea acestuia depind de structura plastifiantului. Este foarte important ca în toate grupele de plastifianți constituite s-au putut stabili niște legi de variație a valorilor parametrilor ce caracterizează cusp-ul. Ele sunt în deplină concordanță, așa după cum se poate vedea.

În grupa plastifiantilor de clase diferite fracția molară a plastifiantului la cusp crește în ordinea $\text{DIDA} < \text{TEHTM} < \text{DEHP} < \text{S}$ 141. Numărul de meri de clorură de vinil corespunzând unui mol de plastifiant, la cusp, scade în ordinea de mai sus. Acest lucru este normal de altfel.

În seria esterilor ftalici fracția molară a plastifiantului la cusp crește în ordinea $\text{DBBP} < \text{DNOP} < \text{DEHP} < \text{S}$ 261, iar numărul de meri de clorură de vinil care revin unei molecule de plastifiant scade în aceeași ordine.

Fracția molară la cusp este mai mică la plastifiantul alifatic „direct” (DIDA) decât la cel „invers” (BDDC), respectiv numărul de meri de clorură de vinil raportat la un mol de plastifiant este mai mare la DIDA.

În sfârșit, în seria esterilor glicolilor ramificați, fracția molară a plastifiantului la cusp crește în ordinea $\text{KODA} < \text{KODADB} < \text{BDDDB}$ și evident numărul de meri de clorură de vinil raportat la un mol de plastifiant scade în aceeași ordine.

În toate cazurile ierarhiile stabilite mai sus nu se mai respecta în cazul masei moleculare sau temperaturii de vitrifiere a plastifiantilor. De altfel masa moleculară a plastifiantului este un criteriu care trebuie utilizat cu precauție. La aceeași compoziție masică a amestecului PVC-plastifiant, numărul de moli de plastifiant, deci și numărul grupelor esterice este funcție de masa moleculară a plastifiantului. Conform unor opinii, plastifianții cu mase moleculare mari interacționează slab cu PVC datorită concentrației reduse a grupelor esterice în amestec /294/. Pe de altă parte, s-a constatat că în seria unor plastifianți poliesteri termenii la care raportul $\text{CH}_2/\text{COO} \leq 3$ nu sunt compatibili cu PVC în ciuda concentrației ridicate a grupelor esterice. Separarea de fază a fost explicată prin homointeracțiunea plastifiant-plastifiant care nu disponibilizează grupele esterice pentru heterointeracțiune. /288/. Masa

moleculară poate fi corelată și cu volumul și forma moleculei. Interacțiunea PVC-plastifiant se produce prin forțe dipol-dipol care au un înalt caracter direcțional. Prin urmare ele sunt afectate de factorii sterici /294/. De aceea plastifianții cu molecule alungite sunt mai eficienți decât cei cu molecule voluminoase.

Ierarhiile stabilite pot fi corelate cu criteriile de compatibilitate ale plastifianților: valoarea parametrului de solubilitate δ crește, iar temperatura critică de solvire a plastifiantului (TCS) scade în ordinea creșterii fracției molare a plastifiantului la cusp. Compatibilitatea și eficiența sunt două caracteristici diametral opuse ale plastifianților /295/. Frația molară a plastifiantului la cusp crește cu creșterea compatibilității dar nu și cu scăderea eficienței, ceea ce înseamnă că momentul stabilirii compoziției critice se află într-o relație complexă cu aceste două caracteristici.

III.4.3. Studiul analitic al dependențelor $T_g=f(\text{compoziție})$

Dependențele $T_g=f(\text{compoziție})$ prezentate mai sus au fost analizate cu ajutorul ecuațiilor Gordon-Taylor, Fox și Brekner-Schneider. Primele două ecuații dau o corelare necorespunzătoare. Ele sunt relații simetrice care nu pun în evidență cusp-ul. Ecuația Fox se apropie totuși de valorile experimentale în domeniul de concentrație (PVC- w_{2c}). Ecuația Gordon-Taylor se abate mult de la valorile experimentale. În domeniul de concentrație (PVC_{pur}- w_{2c}) curba Gordon-Taylor se află sub punctele experimentale, iar în domeniul (w_{2c} -P_{pur}) ea se află deasupra valorilor experimentale. Ecuația rămâne însă importantă ca etalon. Așa după cum s-a arătat, viriala Brekner-Schneider se transformă în ecuația Gordon-Taylor în cazul în care $K_1=K_2=0$.

Utilizarea unei singure viriale Brekner-Schneider dă rezultate ceva mai bune. Curba de forma literei „S” se apropie mai mult de punctele experimentale. Totuși corelarea este necorespunzătoare tocmai în zona cusp-ului. De aceea s-a renunțat la utilizarea ei în acest mod.

Prezența cusp-ului în diagramele $T_g=f(\text{compoziție})$ sugerează modificarea la un moment dat a interacțiunii PVC-plastifiant /286/. Aceasta ne-a condus la ideea utilizării a două viriale, câte una pentru fiecare domeniu de concentrație mărginit de w_{2c} . După cum se vede din figurile prezentate, s-au obținut în toate cazurile corelații foarte bune. Prin intersecția virialelor se obține un cusp analitic foarte apropiat, în unele cazuri identic, cu cusp-ul experimental. Cu cele două viriale se obțin pentru fiecare plastifiant câte două valori ale constantelor K_1 și K_2 . Discuția rezultatelor se face separat pe cele două domenii de concentrație. Final, prin asocierea concluziilor se propune un model de interacțiune PVC-plastifiant.

III.4.3.1. Domeniul de concentrație (PVC_{pur}- w_{2c})

În grupa esterilor de clase diferite valorile constantelor K_1 și K_2 scad în ordinea DIDA>TEHTM>DEHP>S 141. Toate valorile K_1 sunt pozitive. K_2 are valoare pozitivă doar în cazul DIDA. Datorită concentrației mici a plastifiantului în amestec, moleculele de plastifiant participă cu mare probabilitate la heterocontacte cu PVC. Probabilitatea homocontactelor plastifiant-plastifiant este foarte mică. Evident există însă numeroase homocontacte PVC-PVC. Așa cum s-a văzut, K_1 depinde de

diferența dintre energia de interacțiune a hetero- și homocontactelor și de influența vecinilor asupra contactelor și are expresia:

$$K_I = \frac{(E_{12-1} - E_{11-1}) + (E_{12-2} - E_{22-2}) + (e_{12-1} - e_{12-2}) + (e_{11-2} - e_{11-1})}{Tg_2 - Tg_1}$$

Ponderea celor două efecte este stabilită de structura plastifiantului și poate fi exemplificată prin comparația TEHTM-DIDA, plastifianți pentru care K_I are valoarea maximă 0,34. Datorită efectului +M al nucleului aromatic, legătura -C=O din molecula TEHTM este mai puternic polarizată decât în cazul DIDA. Astfel, interacțiunea TEHTM-PVC este mai puternică, deci termenii E_{12-1} și E_{12-2} au valori mai mari în cazul TEHTM. În același timp este de presupus că termenul E_{11-1} are valoare foarte mică pentru că, la concentrații mici de plastifiant, probabilitatea unui homocontact plastifiant-plastifiant învecinat cu o a treia moleculă de plastifiant este foarte mică. În consecință, diferențele ($E_{12-1} - E_{11-1}$) și ($E_{12-2} - E_{22-2}$) sunt mai mari în cazul TEHTM. Interacțiunea PVC-plastifiant prezintă particularitatea că plastifiantul are două sau trei grupe esterice, echivalente sau nu, capabile să interacționeze cu polimerul. Ele se pot fixa la același lanț sau la lanțuri diferite. În ultimul caz plastifiantul acționează ca o punte între macromolecule /296/. Pentru a se putea fixa stabil prin toate grupele esterice plastifiantul trebuie să aibă capacitatea de a adopta ușor o conformație favorabilă, adică trebuie ca molecula să fie mobilă. Din acest punct de vedere plastifianții alifatici sunt avantajați față de cei alifatic-aromatici. În cazul nostru DIDA este favorizat față de TEHTM. Această ipoteză este susținută de Bertilsson /278/, care afirmă că în ciuda unei compatibilități mai reduse, esterii alifatici produc o interacțiune intermoleculară mai puternică decât esterii alifatic-aromatici. Pe de altă parte vecinul poate influența contactul prin mobilitatea sa. Un vecin care aduce în zona contactului mai mult volum liber crează posibilități mai mari de rearanjare conformațională participanților la contact. Astfel, vecinul mobil stabilizează contactul. Din acest punct de vedere contribuția DIDA este superioară celei a TEHTM, deci diferența ($e_{12-1} - e_{12-2}$) este mai mare în cazul DIDA care compensează astfel efectul energetic mai slab.

Aceste concepte sunt valabile și pentru comparația TEHTM-DEHP-S 141. Față de TEHTM, DEHP prezintă grupe esterice mai polarizate, deci care interacționează mai puternic cu PVC, deoarece nucleul aromatic induce pe două grupe esterice în loc de trei. De asemenea, DEHP ca vecin al unui contact introduce mai mult volum liber ($Tg_{DEHP} < Tg_{TEHTM}$). În schimb grupele sale esterice sunt apropiate și rigidizate de nucleul aromatic, deci au capacitate redusă de rearanjare conformațională. Din acest punct de vedere TEHTM prezintă avantajul celei de a treia grupe esterice, mai îndepărtată de celelalte două grupări, și deci mai accesibilă. Astfel, TEHTM se fixează mai bine la lanțurile de PVC. Evidențe clare în acest sens sunt prezentate de Dorestijn /297/. În condiții de antiplastifiere TEHTM provoacă o creștere mai accentuată a modulului amestecului.

În sfârșit, în cazul S 141 valoarea și mai redusă a lui K_I poate fi atribuită tot rigidizării și împiedicării sterice provocate de cele două nuclee aromatice aflate în imediata apropiere a grupelor esterice. Concluzia dedusă aici cu privire la interacțiunea mai puternică a PVC cu DEHP față de S 141 confirmă observații mai

vechi din literatură potrivit cărora în domeniul de concentrație caracteristic antiplastifierii ftalații de alchil interacționează mai puternic cu PVC decât fosfații de alchil-aril. Maximul de interacțiune se înregistrează la o concentrație de cca. 10% în cazul fosfaților și de mai puțin decât 5% în cazul ftalaților /298/.

K_2 indică influența sub aspect entropic a vecinilor asupra contactului. Vecinul este o moleculă de plastifiant sau un mer din lanțul de PVC, iar contactul poate fi de tip hetero- sau homo-. Se au în vedere modificările conformaționale în zona unui contact. Influența funcționează în ambele sensuri. Contactul determină poziționarea conformațională a vecinului, iar acesta la rândul lui induce rearanjări conformaționale ale participanților la contact. Din punct de vedere cantitativ se evaluează fie variația efectului entropic produs asupra unui contact prin înlocuirea unui vecin cu celălalt, fie diferența de entropie înregistrată atunci când un vecin trece de la un homo- la un heterocontact.

De asemenea între plastifianți diferiți apare și influența masei moleculare, care la aceeași concentrație masică, determină diferențe semnificative în numărul efectiv de moli de plastifiant.

Pentru o mai bună urmărire a raționamentului reluăm expresia constantei K_2 :

$$K_2 = \frac{(2e_{12-1} - e_{11-1} - e_{22-1}) - (2e_{12-2} - e_{11-2} - e_{22-2})}{Tg_2 - Tg_1}$$

În seria de plastifianți studiată numai DIDA prezintă o valoare pozitivă pentru K_2 . Ea poate fi determinată atât de particularitățile moleculei (mobilitate, neasociere) cât și de concentrația molară minimă a plastifiantului în amestec. Mobilitatea extraordinară a moleculei asigură un plus de entropie heterocontactului învecinat cu o altă moleculă de plastifiant față de un heterocontact asistat de un alt lanț macromolecular ($e_{12-1} - e_{12-2} > 0$), iar concentrația molară mică reduce ponderea termenului $e_{11-1} - e_{11-2}$.

În grupa claselor de plastifianți, TEHTM și DEHP au valori K_2 negative, dar foarte apropiate de zero, ceea ce indică o contribuție aproximativ egală a celor două tipuri de vecini asupra hetero- și homocontactelor.

În sfârșit, valoarea negativă destul de mare a K_2 în cazul S 141 poate fi atribuită scăderii diferenței $e_{12-1} - e_{12-2}$ (molecula voluminoasă și rigidă a S 141 se reorientează greu și în același timp ca vecin împiedică rearanjarea conformațională a participanților la contact).

În seria ftalaților valorile constantei K_1 sunt pozitive și scad în ordinea DBPP > DEHP > DNOP > S 261. Valorile K_2 sunt negative și scad în ordinea DEHP > S 261 > DNOP > DBPP. Seria permite două comparații. Pe de o parte se compară DEHP cu DNOP și se evidențiază influența ramificării catenei alcoolice, iar pe de altă parte se compară S 261, DNOP și DBPP pentru a pune în evidență influența modificării catenei ca atare.

Ramificarea catenei alcoolului determină creșterea de peste două ori a valorii constantei K_1 și scăderea de aproape patru ori a modulului constantei K_2 . Se poate presupune că grupa esterică are aceeași polaritate așa că diferențele pot fi atribuite flexibilității mai mari a catenei liniare din DNOP care prezintă un plus de mobilitate conformațională.

Tot diferențele de mobilitate a catenei alcoolului sunt responsabile pentru deosebiriile dintre S 261, DNOP și DBPP. Față de DNOP care poate fi luat ca etalon, S 261 are o moleculă mai rigidă, deci cu capacitate mai redusă de rearanjare conformațională, pe când DBPP are o mobilitate sporită datorită flexibilității legăturii eterice. Intensitatea interacțiunii și prin urmare valoarea K_1 scad în ordinea scăderii capacității de rearanjare conformațională. Valorile negative ale constantei K_2 se explică prin ponderea mult mai mare a polimerului ca vecin al unui contact, datorită concentrației mici a plastifiantului. Aceasta, și prin urmare termenul $(2e_{12-1}-e_{11-1}-e_{22-1})$ scad în ordinea S 261 > DNOP > DBPP. Considerând constant termenul $(2e_{12-2}-e_{11-2}-e_{22-2})$ ordinea scăderii valorii lui K_2 va fi dată de ordinea în care scade descăzutul expresiei.

Valorile celor două constante scad de asemenea când se trece de la un plastifiant „direct” (DIDA) la unul „invers” (BDDC). Dispoziția celor două grupe esterice este principala deosebire dintre cele două structuri. Ea determină diferența între mobilitatea celor două structuri, așa cum rezultă din temperaturile de vitrifiere. Valorile constantelor K_1 și K_2 sunt în concordanță cu mobilitatea moleculei ilustrată prin T_g , adică cu capacitatea de rearanjare conformațională a moleculei ca și participant la contact, și influențând pe K_1 , sau ca și vecin, și influențând preponderent pe K_2 .

În seria diesterilor diolilor 1,3 ramificați se compară mai întâi KODA - un compus alifatic provenit de la un acid (izobutiric) cu catenă scurtă și KODADB - un compus provenind de la același diol dar esterificat cu acidul benzoic. Valoarea constantei K_1 pentru KODA este pozitivă, celelalte valori sunt negative. Valorile constantelor sunt mai mari pentru KODA ceea ce înseamnă pe de o parte că energia de interacțiune a heterocontactelor este mai mare decât a homocontactelor în cazul KODA și mai mică în cazul KODADB. Cu alte cuvinte, heterocontactele sunt favorizate de mobilitatea moleculei plastifiantului și nu de polarizabilitatea acestuia. Pe de altă parte, ca vecin, molecula KODA aduce mai mult volum liber, deci un plus entropic, în zona heterocontactului.

În seria esterilor dibenzoici reprezentanții proveniți de la 1,3-dioli puternic ramificați (EHDDDB și KODADB) demonstrează o heterointeracțiune superioară față de compusul mai puțin ramificat, care ar putea fi explicată prin polarizarea mai puternică a grupeii carbonil sub influența concertată a efectelor donoare de electroni ale radicalilor alchil și nucleelor aromatice. De asemenea, ca și vecini ai unui heterocontact, EHDDDB și KODADB crează, prin ramificațiile alifactice mobile, un exces de volum liber. Surprinzător, mai ales în cazul EHDDDB, valorile constantelor K nu ilustrează foarte clar influența defavorabilă a volumului moleculei.

III.4.3.2. Domeniul de Concentrație ($w_{2c} - P_{pur}$)

În domeniul de concentrație ($w_{2c} - P_{pur}$) toate valorile constantelor sunt negative, valorile K_2 fiind mai mari în modul. Aceste valori sunt determinate în primă instanță de creșterea ponderii plastifiantului în amestec. Deosebirile de structură dintre plastifianți nuanțează apoi valorile constantelor.

Conform bazelor teoretice ale raționamentului constanta K_1 înregistrează valori negative atunci când energia de interacțiune a heterocontactelor este mai mică decât cea a homocontactelor. În lipsa efectului energetic favorabil miscibilitatea se

datorează capacității de rearanjare conformațională a partenerilor. În aceste condiții temperatura de vitrifiere a amestecului se situează sub temperatura prezisă de ecuația Gordon-Taylor, amplitudinea abaterii fiind influențată de energia de interacțiune a heterocontactelor, de capacitatea de homo-asociere și de mobilitatea moleculelor plastifiantului. Primul criteriu determină reducerea, iar celelalte două creșterea modulului constantei K_1 .

Valorile negative ale constantei K_2 se explică prin creșterea ponderii homocontactelor plastifiant-plastifiant și a rolului plastifiantului ca și vecin. Plastifiantul introduce cu atât mai mult volum liber, adică are o contribuție entropică cu atât mai importantă cu cât molecula sa este mai puțin voluminoasă și mai mobilă. Modulul constantei crește cu intensitatea efectelor menționate.

În seria plastifiantilor de clase diferite esterii alifatic-aromatici au valori K_1 apropiate, cu modul subunitar. Diferența între DEHP și TEHTM rezultă prin combinarea efectelor de homoasociere și respectiv heterointeracțiune, antagoniste, ambele mai intense în cazul TEHTM. În schimb DEHP ar trebui să aibă o capacitate de rearanjare conformațională mai mare, datorită unui lanț alifatic în minus în moleculă. Criteriul homoasocierii nu este valabil în comparația DEHP - S 141 (valorile T_g sunt un argument în acest sens). Deși cele trei grupe esterice ale S 141 față de numai două ale DEHP pledează pentru o heterointeracțiune mai puternică, împiedicarea sterică produsă de cele două nuclee aromatice prevalează asupra hetero-interacțiunii. Astfel, constanta K_1 are o valoare mai negativă decât în cazul DEHP. Valoarea K_1 pentru DIDA este îndepărtată față de celelalte. DIDA cu polaritate mult mai mică se caracterizează prin hetero- și homointeracțiune redusă. În schimb, datorită catenei alifactice, molecula are o mare capacitate de rearanjare conformațională.

În aceeași serie valorile K_2 scad în ordinea DEHP>S141>TEHTM>DIDA indicând ierarhizarea efectului entropic produs de plastifiant ca vecin al unui contact. Descreșterea interacțiunii PVC-plastifiant în ordinea S 141>DEHP>DIDA a fost pusă în evidență recent prin metoda viscozimetriei pe soluții diluate /299/. Rezultatele experimentale discutate mai sus confirmă previziunile asupra compatibilității PVC cu ftalați, adipați și fosfați deduse prin metoda UNIFAC de calcul a curbelor de echilibru PVC-plastifiant sub forma dependenței dintre energia liberă a amestecării și compoziția sistemului /300/. De asemenea, ele sunt în concordanță cu datele furnizate de către Barashkov /301/. Valorile parametrului de interacțiune κ calculate pentru DIDA, DEHP și S 141 (0,28; -0,03; -0,23) indică creșterea în acest sens a compatibilității. Barashkov a delimitat și contribuțiile energetică și entropică: $\kappa_H = 0,82; 0,40; 0,13$, respectiv $\kappa_S = -0,54; -0,43; -0,36$. Se observă că ambele contribuții evoluează în același sens cu valorile constantelor K_1 și K_2 determinate în această lucrare. Deci K_1 indică corect creșterea energiei heterointeracțiunii în seria DIDA<DEHP<S 141, iar K_2 ilustrează scăderea în același sens a contribuției entropice la miscibilizare.

Valorile constantei K_1 sunt de asemenea foarte apropiate în cazul ftalaților. Dacă pentru DNOP și DEHP acest lucru este normal, valoarea pentru S 261 - cea mai puțin negativă din serie - se datorează prevalării intensității heterointeracțiunii asupra scăderii capacității de rearanjare conformațională datorită împiedicării sterice suplimentare produsă de cel de-al doilea nucleu aromatic. Cu alte cuvinte, contribuția favorabilă a nucleului aromatic (provenit din alcoolul benzilic) la creșterea

polarității moleculei depășește efectul negativ al împiedicării sterice. DBPP se depărtează mult de ftalații discutați mai sus. Legătura eterică din catena alcoolului alifatic este responsabilă atât pentru scăderea energiei heterocontactelor cât și pentru creșterea capacității de rearanjare conformațională /302/.

Valorile constantei K_2 scad în ordinea: S 261>DNOP>DEHP>DBPP, deci contribuția entropică la rearanjarea conformațională în zona contactelor asistate de plastifiant scade în aceeași ordine. Superioritatea DEHP față de DNOP se explică prin volumul liber suplimentar produs de ramificație. Oricum, DBPP are de departe cea mai mare contribuție la creșterea volumului liber. Se observă că DBPP este comparabil cu DIDA. Oxigenul eteric este evident responsabil pentru această comportare. El anihilează complet efectul favorabil al nucleului aromatic asupra heterointeracțiunii /303/. Din datele experimentale rezultă că S 261 interacționează cu PVC mai slab decât DEHP. Valorile parametrilor de interacțiune confirmă situația ($\kappa_{S\ 261} = -0,09$; $\kappa_{DEHP} = -0,24$ /303/, respectiv $\kappa_{S\ 261} = 0,10$ și $\kappa_{DEHP} = -0,03$ /301/), pe când valorile parametrilor de solubilitate o infirmă. Benzil-alchil-ftalații sunt însă cunoscuți ca și plastifianți cu putere mare de gelifiere. Compatibilitatea mai scăzută a S 261 este doar aparentă și a fost explicată prin aceea că moleculele sale se aglomerează formând „cuști” (clusters) /304/.

BDDC - plastifiantul cu structură cvasi-inversă față de DIDA are valori ale constantelor mai puțin negative. Ele ilustrează capacitatea grupelor sale esterice de a stabili heterocontacte energetic mai intense decât DIDA, dar în același timp mai puțin disponibile pentru rearanjare conformațională. De asemenea, ca vecin, BDDC este mai puțin eficient, adică aduce mai puțin volum liber în zona contactelor. Deci el se situează între ftalați pe de o parte, DIDA și DBPP pe de altă parte.

În seria dibenzoatilor KODADB și EHDDB au valori ale constantei K_1 identice și foarte apropiate de ale S 141, TEHTM și ale ftalaților. Polarizabilitatea celor două nuclee aromatice favorizează energetic heterocontactele, iar rigiditatea lor defavorizează rearanjarea conformațională. Ca vecin, KODADB are o contribuție entropică superioară celei a EHDDB, datorită ramificării mai puternice a catenei diolului. Din acest punct de vedere EHDDB are cea mai mare valoare K_2 (modulul cel mai mic) dintre toți plastifianții studiați, iar KODADB se află pe locul al treilea după S 261. Ținând cont de catena sa mai puțin ramificată, valorile mai negative ale constantelor pentru BDDB, față de KODADB și EHDDB, sunt perfect normale. Valoarea K_1 mai negativă demonstrează că ramificațiile reduc preponderent capacitatea de rearanjare conformațională și nu energia heterocontactelor. Termenul alifatic al seriei are valoarea K_1 comparabilă cu KODADB demonstrând o compensare a efectului defavorabil (scăderea polarității) cu efectul favorabil (creșterea mobilității catenei). Prin valoarea constantei K_2 , KODA aparține, alături de DBPP, DIDA și BDDC, grupei de plastifianți cu contribuție entropică importantă.

III.4.3.3. Interpretarea corelată a valorile constantelor

În tabelul 46 sunt prezentate variațiile valorilor constantelor K_1 și K_2 alături de criterii de eficiență și compatibilitate ale plastifianților.

TABELUL 46

Corelarea variațiilor constantelor cu criteriile de compatibilitate și eficiență

Plastifiant cod	TCS (°C)	δ (cal/cc) ^{1/2}	$\Delta\delta$ $\delta_{PVC} - \delta_P$	ν (cSt)	ΔK_1 $K_1' - K_1''$	ΔK_2 $K_2' - K_2''$
S 141	95	9,32	0,56	20,1	0,85	1,67
DEHP	117	8,95	1,03	69,3	0,89	1,78
TEHTM	138	8,84	1,04		1,16	2,47
DIDA	156	8,08	1,80	30,3	1,68	2,87
BDDC	129	8,48	1,40	32,3	0,87	1,70
S 261	108	9,57	0,31	114,0	0,75	1,43
DNOP	119	9,00	0,88	39,3	0,80	1,50
DBBP	122	9,35	0,53	29,0	1,46	2,73
KODA	138	8,14	1,74	6,8	1,21	2,52
KODADB	100	9,34	0,54	699,7	0,51	1,13
EHDDB	108	9,51	0,37	318,7	0,67	1,25
BDDB	97	10,01	-0,13	84,0	0,70	1,41

K_1' și K_2' - valabile în domeniul de concentrație $PVC_{pur}-W_{2c}$

K_1'' și K_2'' - valabile în domeniul de concentrație $w_{2c}-P_{pur}$

Datele din acest tabel oferă informații asupra amplitudinii schimbărilor care au loc în interacțiunea PVC-plastifiant prin creșterea concentrației plastifiantului. Amestecurile PVC-plastifiant cu compoziții în domeniul de concentrație $PVC_{pur}-W_{2c}$ pot prezenta caracteristici de antiplastifiere (la un conținut de până la 20% plastifiant) sau de PVC rigid (la peste 20% plastifiant). Compozițiile de importanță practică se situează în domeniul de concentrație $w_{2c}-P_{pur}$. Noi presupunem că modul de interacțiune PVC-plastifiant în acest domeniu este cel stabil și că variațiile constantelor sunt cu atât mai mici cu cât interacțiunea primară (cea din domeniul de concentrație $(PVC-w_{2c})$) este, ca mod de realizare, mai apropiată de aceasta. Un salt mare al valorilor constantelor indică, prin urmare, distorsiuni în interacțiunea primară datorate unor cu totul alte ponderi ale fenomenelor care influențează interacțiunea.

Ordonările plastifiantilor după variațiile constantelor K_1 și K_2 sunt identice. Ele reproduc ordonarea după valoarea K_1 din domeniul de concentrație $(PVC_{pur}-W_{2c})$:

- clase de plastifianți: DIDA>TEHTM>DEHP>S 141
- ftalați: DBPP>DEHP>DNOP>S 261
- plastifianți alifatici: DIDA>BDDC
- diesteri ai 1,3-diolilor: KODA>BDDB>EHDDB>KODADB

Cele mai mari variații se înregistrează la plastifianții care în domeniul $(PVC_{pur}-w_{2c})$ înregistrează cele mai mari valori ale constantei K_1 . Ei sunt acreditați ca și plastifianți cu mobilitate moleculară maximă în grupele din care fac parte. Conform ipotezei prezentate mai sus, în cazul acestor plastifianți, prin creșterea ponderii lor în amestec se produc cele mai mari modificări în interacțiunea cu polimerul.

III.4.3.4. Corelarea constantelor cu criteriile de compatibilitate

Pentru corelare s-a utilizat un criteriu de compatibilitate teoretic, general valabil - parametrul de solubilitate δ - și unul practic, specific compoundurilor PVC-plastifiant - temperatura critică (TCS) determinată conform DIN 53 408. Aceste valori au fost corelate atât cu valorile constantelor K_1 și K_2 cât și cu variațiile acestora. Se utilizează valorile parametrilor de solubilitate ale plastifianților și PVC calculate prin metoda Coleman. Valorile δ calculate după metodele Small și Coleman sunt foarte apropiate și se ordonează similar, cu o singură excepție în cazul DBPP în care metoda Coleman dă o valoare mult mai mare (9,35 față de 8,75). Cel puțin din punct de vedere al calităților de plastifiant această valoare, care indică o compatibilitate identică cu a dibutilftalatului și mult mai mare decât a DEHP nu se justifică.

În grupele de esteri discutate până acum se observă o proporționalitate inversă între valorile constantei K_1 de pe intervalul ($PVC_{pur}-w_{2c}$) și valoarea parametrului de solubilitate al plastifiantului, sau diferența $\delta_{PVC}-\delta_{plastifiant}$. Astfel, succesiunilor de inegalități pentru valoarea K_1 pe intervalul ($PVC_{pur}-w_{2c}$):

- a. DIDA=TEHTM>DEHP>S 141
- b. DBPP>DNOP>S 261
- c. DIDA>BDDC
- d. KODA>KODADB

le corespund succesiuni inverse pentru valorile δ și respectiv $\Delta\delta$:

- a. DIDA<TEHTM<DEHP<S 141
- b. DBPP<DNOP<S 261
- c. DIDA<BDDC
- d. KODA<KODADB

În ordonările prezentate $\delta_{PVC}>\delta_{plastifiant}$ (cu excepția BDDDB), respectiv $\Delta\delta=\delta_{PVC}-\delta_{plastifiant}>0$. Aceste ordonări ilustrează scăderea valorilor K_1 cu creșterea compatibilității sistemului PVC-plastifiant, exprimată prin valoarea δ a plastifiantului cât mai apropiată de cea a PVC, respectiv o valoare $\Delta\delta$ pozitivă și cât mai mică.

Asemenea corelări simple nu se mai regăsesc în cazul valorii K_1 pe intervalul ($w_{2c}-P_{pur}$), respectiv pentru valoarea K_2 . În schimb se obține o corelare regulată cu variațiile celor două constante și anume: variația constantei scade pe măsură ce crește compatibilitatea. În seria plastifianților studiați se înregistrează o singură excepție de la această tendință și anume în grupa esterilor dibenzoici unde variațiile constantelor cresc cu valoarea parametrului de solubilitate, deci a compatibilității. Dependentele dintre $\Delta\delta$, ΔK_1 și ΔK_2 completează ipoteza gradului de modificare a interacțiunii PVC-plastifiant cu compoziția amestecului. Mecanismul interacțiunii care asigură miscibilizarea este cu atât mai stabil cu cât compatibilitatea sistemului PVC-plastifiant este mai bună.

Valorile temperaturilor critice de solvire ale plastifianților sunt prezentate de asemenea în tabelul 46. După cum se observă, există o bună concordanță între cele două criterii de compatibilitate (δ și TCS). De asemenea criteriul TCS se corelează

bine cu variațiile ΔK_1 și ΔK_2 ; acestea cresc cu creșterea valorii TCS, deci cu scăderea compatibilității sistemului PVC-plastifiant. Ca și în cazul $\Delta\delta$, în seria dibenzoaților BDDDB, mai compatibil decât KODADB prin prisma TCS, înregistrează variații ΔK_1 și ΔK_2 superioare acestuia.

Prin urmare, datele din tabelul 46 dau o corelare foarte bună între criteriile TCS și δ pe de o parte, și variațiile ΔK_1 și ΔK_2 pe de altă parte în grupele de plastifianți studiate. O corelare globală nu este însă posibilă. Ordonările crescătoare după δ sau TCS a celor 12 plastifianți nu coincid cu ordonările descrescătoare ale variațiilor ΔK_1 și ΔK_2 . Noi considerăm că acest lucru nu este foarte important. Dealtfel, nici chiar cele două criterii de compatibilitate nu se corelează perfect. Deosebiri care apar între criterii și variațiile ΔK_1 și ΔK_2 subliniază complexitatea interacțiunii PVC-plastifiant. Fiecare criteriu este asociat cu preponderența unui segment al interacțiunii, iar diferențele rezultă din ponderea segmentelor secundare, sau chiar din neglijarea acestora. Exemple de astfel de segmente sunt polaritatea și polarizabilitatea plastifiantului, dimensiunile moleculei, volumul acesteia, mobilitatea sau rigiditatea sa. Este greu de acceptat că toți acești parametri ar putea fi integrați în una sau două constante. Restrângând însă numărul variabilelor, probabilitatea de a obține modele care să confirme datele experimentale crește. În cazul nostru s-au stabilit niște legități valabile pe clase de plastifianți. Ele permit compararea unor reprezentanți ai acestor clase, dar nu se pot aplica pe grupuri constituite aleator.

III.4.3.5. Corelarea constantelor cu criteriile de eficiență

Pentru caracterizarea eficienței plastifianților s-au utilizat următoarele criterii:

- a. Tg_1 - temperatura de vitrifiere a plastifiantului pur
- b. $\Delta Tg = Tg_2 - Tg_1$ - scăderea temperaturii de vitrifiere a PVC pur calculată ca și diferența dintre temperatura de vitrifiere a PVC pur ($Tg_2 = 355,7K$) și temperatura de vitrifiere a amestecului PVC-plastifiant
- c. $R = \Delta Tg / \Delta Tg_{2,1} = (Tg_2 - Tg_1) / (Tg_2 - Tg_1)$ - scăderea relativă a temperaturii de vitrifiere a PVC pur în urma plastifierii.

Tabelele 47, 48 și 49 redau valorile acestor criterii pentru 7 concentrații standard ale plastifiantului în amestec cu PVC

- d. viscozitatea cinematică a plastifiantului pur

Temperatura de vitrifiere a plastifiantului pur dă măsura mobilității moleculei. Ea scade cu scăderea mobilității moleculelor. Se atribuie aici mobilității un sens mai larg care implică mai multe aspecte. Mobilitatea internă a moleculelor este stabilită de tipul legăturilor chimice dintre atomi și a grupelor funcționale din moleculă. În cazul plastifianților studiați catenele alifaticе și grupele eterice sunt foarte mobile, grupele esterice sunt mai rigide, iar nucleeele aromatice foarte rigide. Dimensiunile, forma și gradul de asociere al moleculelor influențează mobilitatea lor externă, adică curgerea

TABELUL 47. Temperaturile de vitrifiere ale unor amestecuri standard PVC-plastifiant

Plastifiantul	$\Delta T_{g_{2-1}}$ (K)	Frația masică a plastifiantului						
		0,10	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,50
DEHP	167,4	329,16 ^a	302,86 ^b	287,16	278,26	258,46	249,16	231,16
TEHTM	158,2	331,86	311,00	-	290,00	281,16	262,16	239,56
S 141	167,7	328,26	302,46	289,56	277,86	273,16	248,76	232,16
DIDA	179,5	322,26	293,16	283,16	249,56	235,56	221,66	205,66
BDDC	163,0	328,88	303,20	288,00	274,50	259,14	244,50	225,31
DNOP	171,5	327,16	300,26	289,20	267,33 ^c	259,00 ^d	246,63 ^e	-
S 261	149,0	330,96	307,56	290,56	279,46	264,86	244,86	236,86
DBPP	172,5	332,96	307,76	296,06	277,46	263,76	244,26	219,16
KODA	183,1	328,76	301,06	287,96	274,06	266,73	239,36	214,36
KODADB	127,0	338,26	316,16	-	299,46	291,56	285,26	267,86
EHDDB	132,0	332,16	313,46	305,16	298,00	285,96	278,76	262,36
BDDB	136,5	331,00	308,86	299,56	289,76	279,16	272,76	250,46

TABELUL 48. Variația temperaturii de vitrifiere a PVC prin plastifiere

Plastifiantul	$\Delta T_{g_{2-1}}$ (K)	Frația masică a plastifiantului						
		0,10	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,50
DEHP	167,4	26,54 ^a	52,84 ^b	68,54	77,44	97,24	106,54	124,54
TEHTM	158,2	23,84	44,70	-	65,70	74,54	93,54	116,16
S 141	167,7	27,44	53,24	66,14	77,84	82,54	106,94	123,54
DIDA	179,5	33,44	62,54	72,54	106,14	120,14	134,04	150,04
BDDC	163,0	26,82	52,05	67,70	81,20	96,56	111,20	130,39
DNOP	171,5	28,54	55,44	66,50	88,37 ^c	96,70 ^d	109,07 ^e	-
S 261	149,0	24,74	48,14	65,14	76,24	90,84	110,84	118,84
DBPP	172,5	22,74	47,94	59,64	78,24	91,94	111,44	136,54
KODA	183,1	26,94	54,64	67,74	81,64	88,97	116,34	141,34
KODADB	127,0	17,44	39,54	-	56,24	64,14	70,44	87,84
EHDDB	132,0	23,54	42,24	50,54	57,70	69,74	76,94	93,34
BDDB	136,5	24,70	46,84	56,14	65,94	76,54	82,94	105,24

TABELUL 49. Variația relativă a temperaturii de vitrifiere a PVC prin plastifiere

Plastifiantul	$\Delta T_{g_{2-1}}$ (K)	Frația masică a plastifiantului						
		0,10	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,50
DEHP	167,4	0,159 ^a	0,316 ^b	0,409	0,463	0,581	0,636	0,744
TEHTM	158,2	0,151	0,283	-	0,415	0,471	0,591	0,734
S 141	167,7	0,164	0,317	0,394	0,464	0,492	0,638	0,737
DIDA	179,5	0,186	0,348	0,404	0,591	0,669	0,747	0,836
BDDC	163,0	0,165	0,322	0,415	0,498	0,592	0,682	0,800
DNOP	171,5	0,166	0,323	0,388	0,515 ^c	0,564 ^d	0,636 ^e	-
S 261	149,0	0,166	0,323	0,437	0,512	0,610	0,744	0,798
DBPP	172,5	0,132	0,278	0,346	0,454	0,533	0,646	0,791
KODA	183,1	0,147	0,298	0,370	0,446	0,486	0,635	0,772
KODADB	127,0	0,137	0,311	-	0,443	0,505	0,555	0,691
EHDDB	132,0	0,178	0,320	0,383	0,437	0,528	0,583	0,707
BDDB	136,5	0,181	0,343	0,411	0,483	0,561	0,608	0,771

Valori particulare ale fracției masice w_1 :

- a: 0,09
- b: 0,18
- c: 0,31
- d: 0,34
- e: 0,39

Temperatura de vitrifiere a plastifiantului pur dă măsura mobilității moleculei. Ea scade cu scăderea mobilității moleculelor. Se atribuie aici mobilității un sens mai larg care implică mai multe aspecte. Mobilitatea internă a moleculelor este stabilită de tipul legăturilor chimice dintre atomi și a grupelor funcționale din moleculă. În cazul plastifianților studiați catenele alifaticе și grupele eterice sunt foarte mobile, grupele eterice sunt mai rigide, iar nucleele aromatice foarte rigide. Dimensiunile, forma și gradul de asociere al moleculelor influențează mobilitatea lor externă, adică curgerea. Dimensiunile și forma depind de gradul de ramificare a catenei alifaticе, de numărul și dispoziția grupelor eterice, a nucleelor aromatice și a heteroatomilor. Toți esterii studiați prezintă catene alifaticе și două sau trei grupe eterice. Unii prezintă în plus nuclee aromatice sau heteroatomi. Esterii alifatici prezintă cele mai mici temperaturi de vitrifiere. Ei au molecule mobile, neasociate, adică volum liber mare. Esterii alifatic-aromatici au temperaturi de vitrifiere cu atât mai mari cu cât molecula este mai rigidă și mai voluminoasă. Volumul liber scade corespunzător creșterii temperaturii de vitrifiere. Aportul de volum liber al plastifiantului determină temperatura de vitrifiere a amestecului PVC-plastifiant. Urmează în mod normal că, la aceeași compoziție a amestecului, temperatura sa de vitrifiere este cu atât mai mică cu cât temperatura de vitrifiere a plastifiantului pur este mai mică. Conform acestui criteriu eficiența plastifianților scade în grupele discutate în ordinea:

- clase de esteri: DIDA>S 141 \cong DEHP>TEHTM
- ftalați: DBPP>DNOP>DEHP>S 261
- esteri alifatici: DIDA>BDDC
- esteri ai 1,3-diolilor: KODA>BDDDB>EHDDDB>KODADB

Criteriul ΔT_g este de natură cantitativă. El este puternic influențat de temperatura de vitrifiere a plastifiantului pur și are o accentuată importanță practică. Făcând o medie a valorilor ΔT_g pentru cele 7 compoziții prezentate rezultă următoarele ordonări ale plastifianților:

- ftalați: DNOP \cong DEHP>S 261>DBPP - valabilă până la o fracție molară de 0,35 a plastifiantului în amestec; peste această concentrație este valabilă următoarea ordonare: DBPP>DNOP>DEHP>S 261

- esteri alifatici: DIDA>BDDC

- esteri ai 1,3-diolilor: KODA>BDDDB>EHDDDB>KODADB

Criteriul „R” are caracter calitativ, intrinsec. El elimină influența temperaturii de vitrifiere a plastifiantului pur ilustrând măsura capacității intrinseci a plastifiantului de

a reduce temperatura de vitrifiere a amestecului. Ordonarea plastifiantilor după acest criteriu este prezentată în continuare:

- clase de esteri: DIDA>S 141 \cong DEHP>TEHTM

- ftalați: S 261>DNOP \cong DEHP>DBPP pentru $w_1 \in (0 - 0,35)$
S261>DBPP>DNOP \cong DEHP pentru $w_1 \in (0,35 - 1)$

- esteri alifatici: DIDA>BDDC

- esteri ai 1,3-diolilor: BDDB>EHDDB>KODA>KODADB pentru $w_1 \in (0 - 0,35)$
KODA>BDDB>EHDDB>KODADB pentru $w_1 \in (0,35 - 1)$

Cele trei criterii stabilesc aceleași ierarhii în cazul esterilor de clase diferite și a esterilor alifatici pe tot domeniul de concentrație, iar în cazul esterilor 1,3-diolilor atunci când fracția masică a plastifiantului depășește valoarea 0,35.

Primele două criterii stabilesc aceeași ierarhie pentru ftalați la o fracție masică a plastifiantului de peste 0,35.

Conform criteriului „R”, în clasa ftalaților, S 261 este cel mai eficient pe tot domeniul de concentrație, iar în clasa esterilor 1,3-diolilor ordonarea dibenzoatilor se conservă, doar KODA schimbându-și locul în ierarhie.

Este semnificativ că schimbarea ierarhiilor se produce în toate cazurile la compoziții ale amestecului situate în apropierea cuspului.

Cele trei criterii de eficiență nu se corelează însă într-un mod evident cu constantele K_1 și K_2 sau cu variațiile acestora. Ar putea exista două explicații pentru aceasta: pe de o parte constantele sunt definite pe domenii de concentrație, iar pe de altă parte ele au un caracter mult mai complex, redistribuirea volumului liber fiind numai o componentă. Aceasta influențează mai ales constanta K_2 , al cărei modul - pe ambele domenii de concentrație separate prin cusp - respectă oarecum ierarhiile stabilite. Cum condiția $K_2=0$ este îndeplinită atunci când natura vecinului nu influențează redistribuirea volumului liber în zona unui contact PVC-plastifiant, valorile $K_2 \neq 0$ oglindesc contribuția în exces, ca vecin al unui contact, a unuia dintre componentii amestecului.

Viscozitatea cinematică, ale cărei valori sunt prezentate în tabelul 46, stabilește o ierarhizare identică a plastifiantilor cu temperatura de vitrifiere. Acest lucru este de altfel normal, cele două caracteristici fizice fiind determinate de structura și mobilitatea moleculei.

III.4.3.6. Concluzii

1. Dependentele $T_g=f(\text{compoziție})$ ale tuturor plastifiantilor studiați prezintă cusp.

2. Frația masică a plastifiantului la cusp este cu atât mai mică cu cât temperatura sa de vitrifiere este mai scăzută.

3. Ecuația Brekner-Schneider aplicată separat pe domeniile de concentrație ($PVC_{\text{pur}}-w_{2c}$) respectiv ($w_{2c}-P_{\text{pur}}$) corelează foarte bine datele experimentale /286/.

4. La cusp interacțiunea PVC-plastifiant se modifică /286/. Heterointeracțiunea, ilustrată prin valoarea constantei K_1 , este mai intensă:

- în cazul plastifiantilor mai puțin compatibili cu PVC la compoziții în domeniul ($PVC_{\text{pur}}-w_{2c}$)

- în cazul plastifiantilor mai compatibili cu PVC la compoziții în domeniul ($w_{2c}-P_{\text{pur}}$)

Contribuția entropică la miscibilizare, ilustrată prin valoarea constantei K_2 , este proporțională cu mobilitatea moleculei plastifiantului.

5. Criteriile de compatibilitate (δ și TCS) se corelează foarte bine cu variațiile constantelor K_1 și K_2 (ΔK_1 și ΔK_2).

6. Valorile constantelor K_1 și K_2 pot fi corelate cu criteriile de eficiență și compatibilitate numai în grupe constituite din plastifianți cu structuri asemănătoare.

7. În cazul plastifiantilor uzuali (DIDA, S 141, TEHTM, ftalați) rezultatele obținute confirmă datele de literatură. În schimb, în cazul BDDC, KODA și al dibenzoatilor s-au obținut rezultate inedite care își așteaptă confirmarea /306/.

CAPITOLUL IV. VARIATIA UNOR PROPRIETATI FIZICO-MECANICE CU COMPOZITIA AMESTECULUI

Funcție de cantitatea de plastifiant utilizată în amestec (0-400 phr) se obțin produse finale rigide, semirigide sau moi. Proprietățile fizico-mecanice ale produselor finale variază evident cu compoziția. Cele trei tipuri de PVC plastifiat corespund unor intervale de compoziție ale compoundului care nu acoperă însă tot domeniul (0-100%). Prin urmare și proprietățile fizico-mecanice iau valori în intervale izolate. Pe de altă parte testarea plastifianților se face pe recepturi standard - pentru proprietățile fizico-mecanice receptura conține 65 phr plastifiant și 2-5 phr stabilizatori. Așa se explică faptul că literatura este săracă în date referitoare la variația continuă a proprietăților cu compoziția amestecului.

În contextul prezentei lucrări este important studiul paralel al dependențelor proprietate=(compoziție), respectiv $T_g=f(\text{compoziție})$. Dacă ipoteza modificării interacțiunii PVC-plastifiant la cusp dedusă din variațiile $T_g=f(\text{compoziție})$ este valabilă, dependențele proprietate= $f(\text{compoziție})$ ar trebui de asemenea să o evidențieze. Proprietățile fizico-mecanice luate în studiu sunt: duritatea Shore a la 3" respectiv 10", modulul de elasticitate la alungire 100%, alungirea la rupere, și rezistența la tracțiune. Determinările au fost efectuate pe epruvete standard confecționate din folii cu grosimea de 0,5 - 1,2 mm obținute prin vâlțuirea la 170°C și apoi presarea la 175°C a unor amestecuri de PVC (Fluka, K=69-71), plastifiant și stabilizator (sterat de bariu și cadmiu; 2phr). Ca și plastifianți au fost utilizați S 261 și S 141. Cu fiecare plastifiant au fost preparate 7 amestecuri dintre care unul are compoziția cusp-ului determinat din dependențele $T_g=f(\text{compoziție})$, iar celelalte au compoziții situate de o parte și de cealaltă a cusp-ului. Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelele 50 și 51 și în figurile 43-52.

Figurile demonstrează clar modificarea variațiilor proprietate= $f(\text{compoziție})$ în zona cusp-ului. Modificările apar sub formă de inflexiuni sau schimbări ale pantei sau curbării funcției. Se poate vorbi deci de apariția unui cusp și în variațiile proprietăților fizico-mecanice cu compoziția amestecului.

Generalizarea apariției cusp-ului în variația proprietăților amestecului PVC-plastifiant cu compoziția susține ipoteza modificării interacțiunii PVC-plastifiant la o compoziție specifică plastifiantului /306/.

TABELUL 50. Proprietăți fizico-mecanice ale amestecurilor PVC-S 261

Nr. crt.	Fracție masică plastifiant	Duritate Shore A, 3"	Duritate Shore A, 10"	Modul 100 kgf/cm ²	Alungire la rupere %	Rezistență la tracțiune kgf/cm ²
1	0,25	95,1	95,1	183,3	140	223,8
2	0,30	90,0	87,8	144,8	175	200,0
3	0,35	82,8	81,8	87,8	216	174,0
4	0,38*	79,4	77,5	53,3	225	154,6
5	0,40	74,0	72,3	44,3	242	127,1
6	0,45	68,0	66,0	20,6	280	82,4
7	0,50	61,8	60,0	0,0	330	35,2

TABELUL 51. Proprietăți fizico-mecanice ale amestecurilor PVC-S 141

Nr. crt.	Fracție masică plastifiant	Duritate Shore A, 3"	Duritate Shore A, 10"	Modul 100 kgf/cm ²	Alungire la rupere %	Rezistență la tracțiune kgf/cm ²
1	0,25	94,6	92,7	132,1	159	196,3
2	0,27	90,4	87,8	115,2	175	182,8
3	0,30	86,5	84,3	91,8	190	172,6
4	0,33*	84,0	81,8	63,2	203	158,0
5	0,35	82,0	78,7	52,0	225	134,6
6	0,38	76,1	74,3	39,5	251	110,8
7	0,40	72,0	70,3	29,6	278	91,8

* cusp

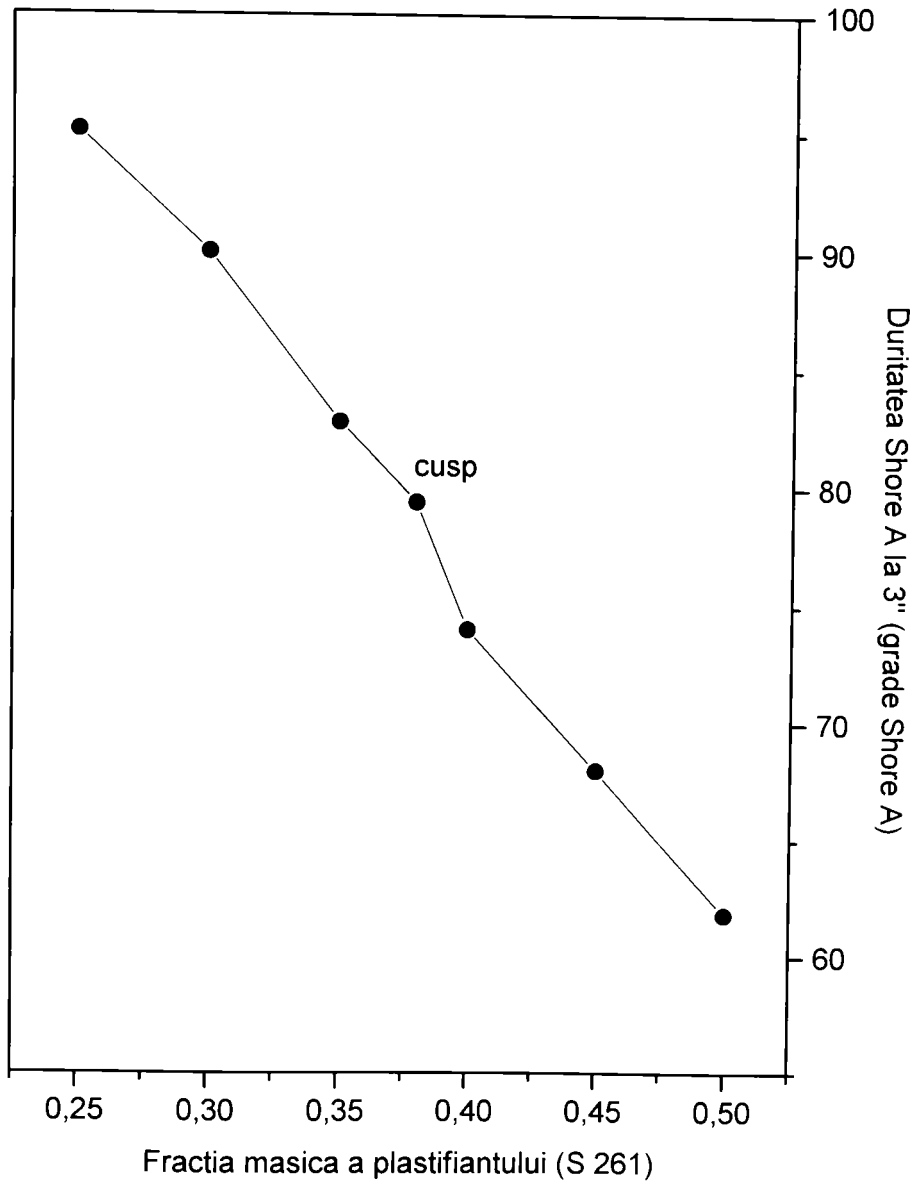


FIGURA 43. Variatia duritatii Shore A la 3" cu compozitia

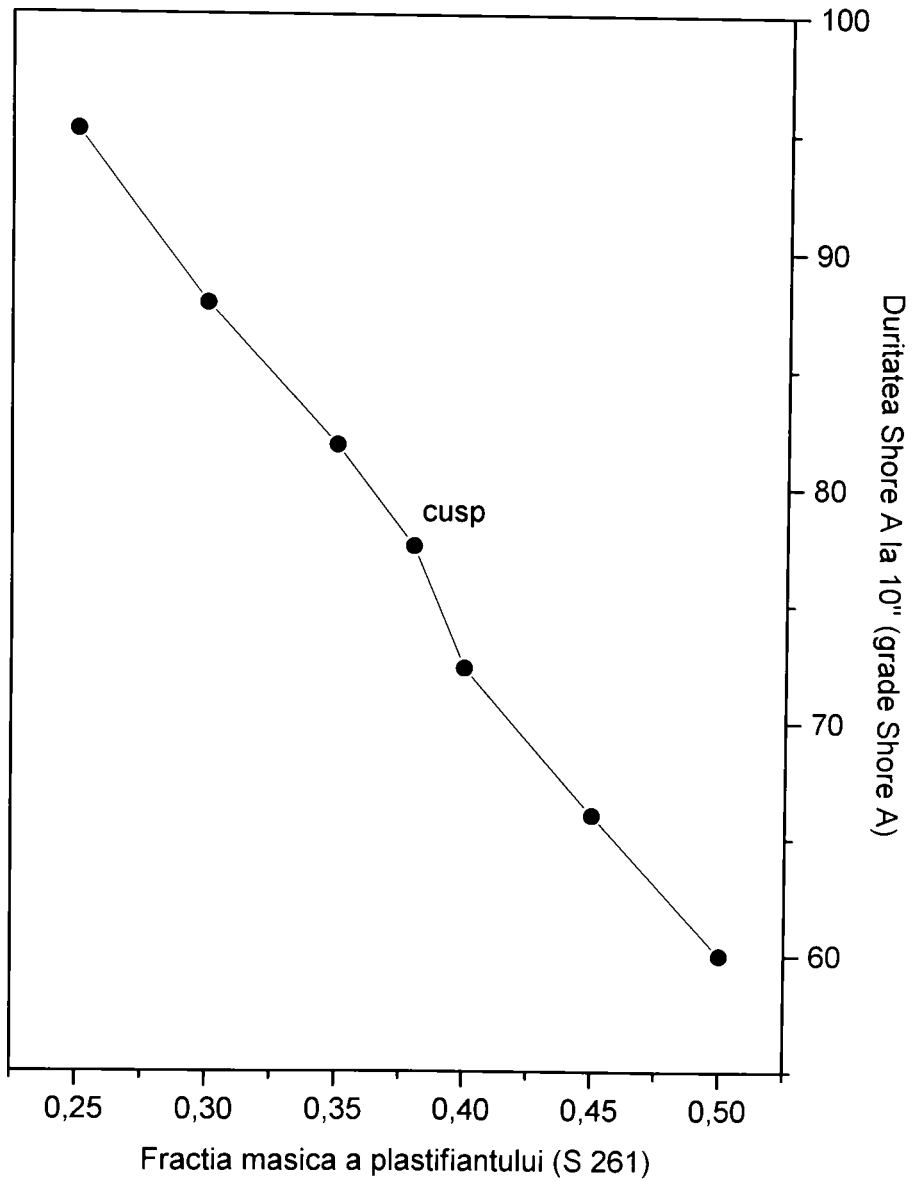


FIGURA 44. Variatia duritatii Shore A la 10" cu compozitia

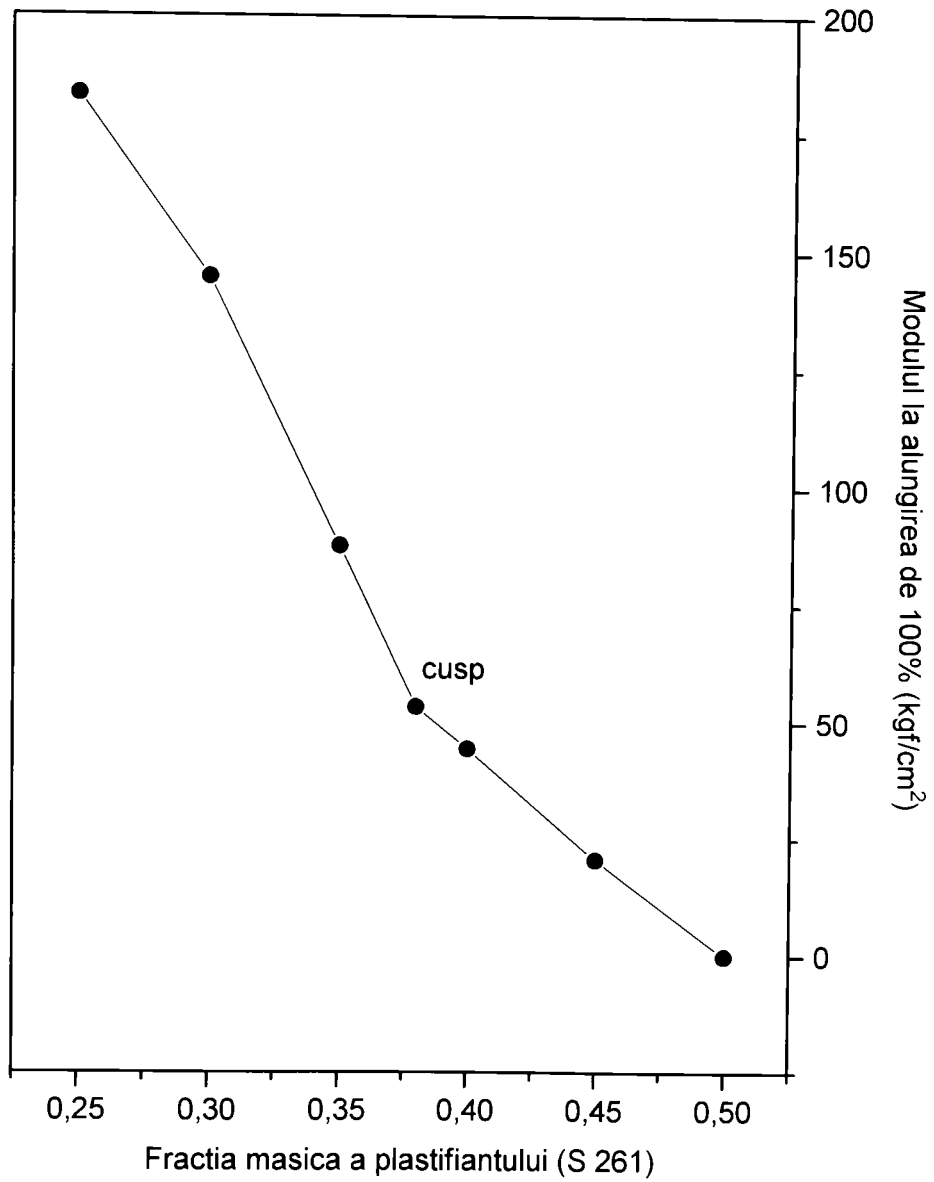


FIGURA 45. Variatia modulului cu compozitia

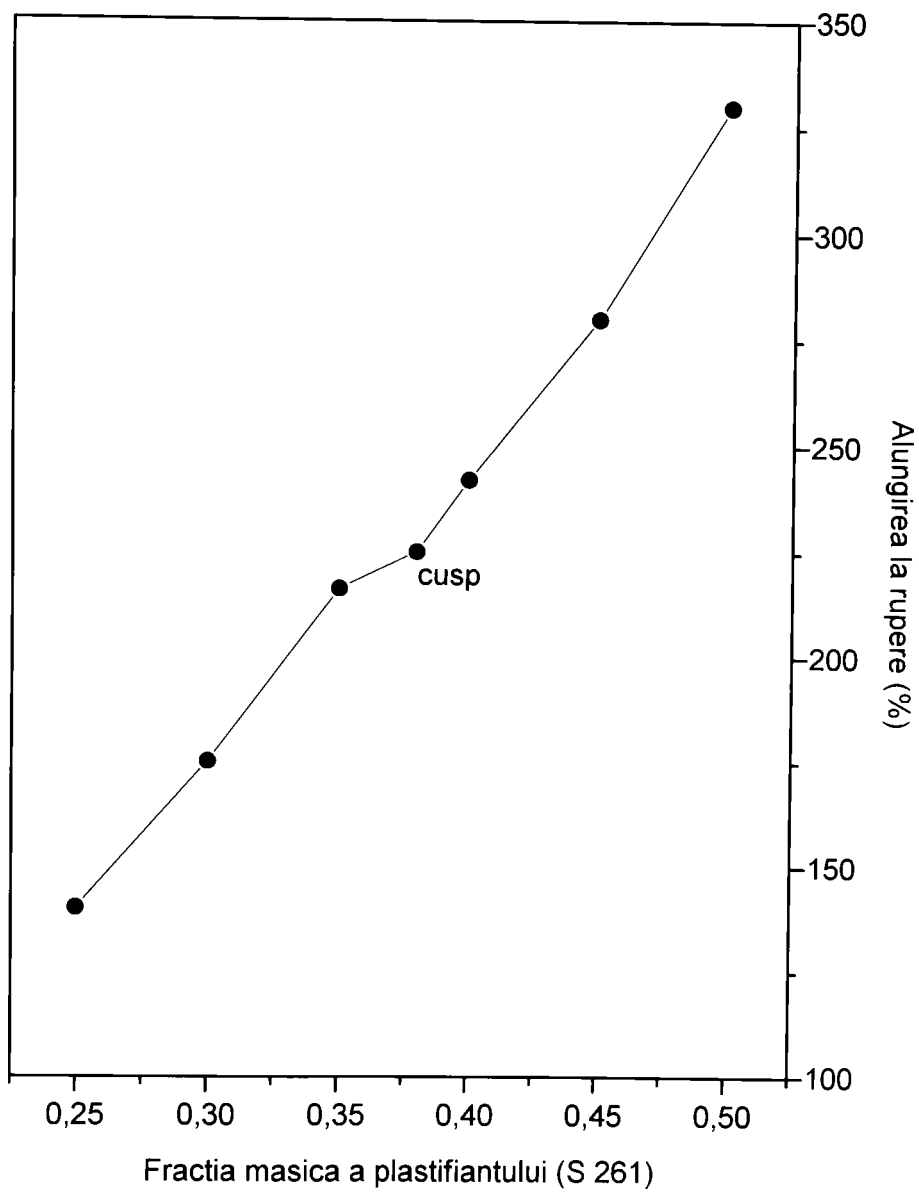


FIGURA 46. Variatia alungirii la rupere cu compozitia

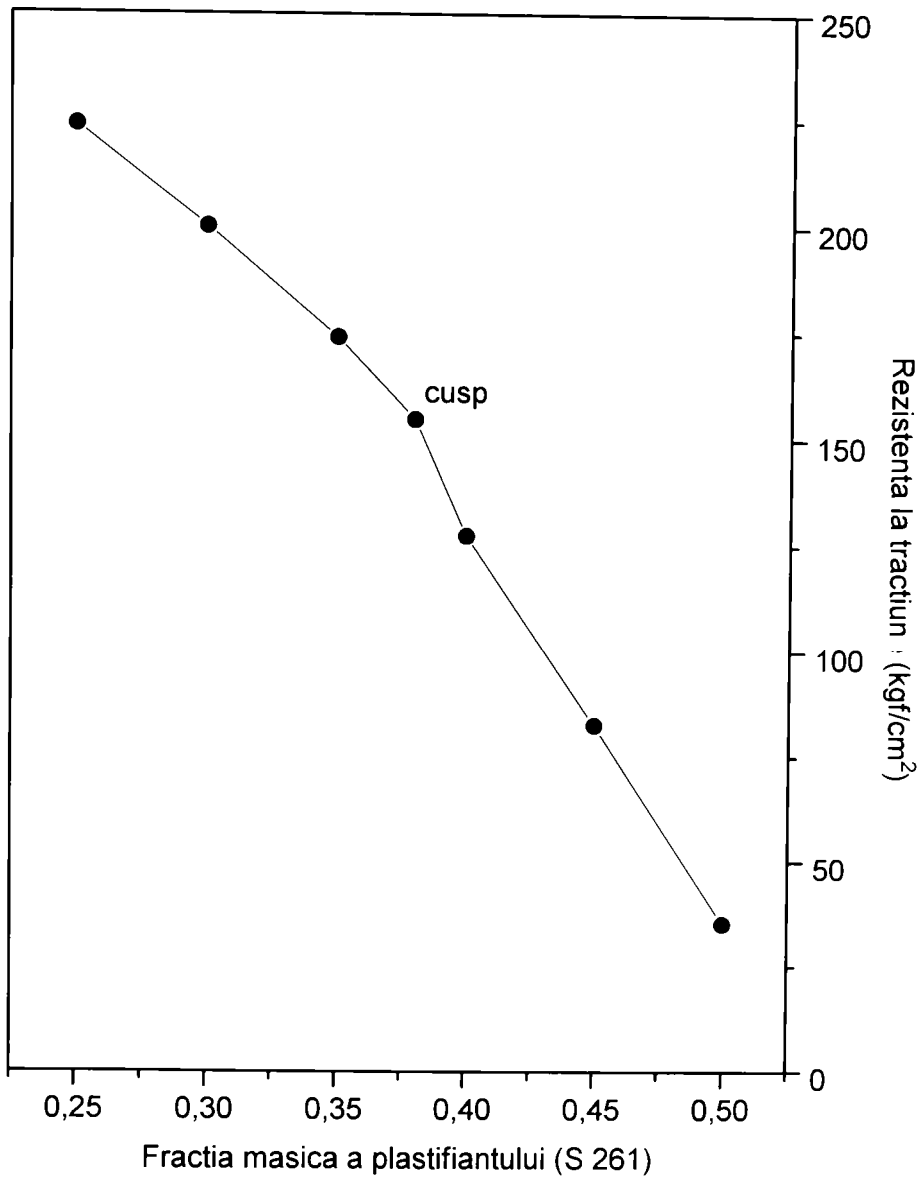


FIGURA 47. Variatia rezistentei la traciune cu compozitia

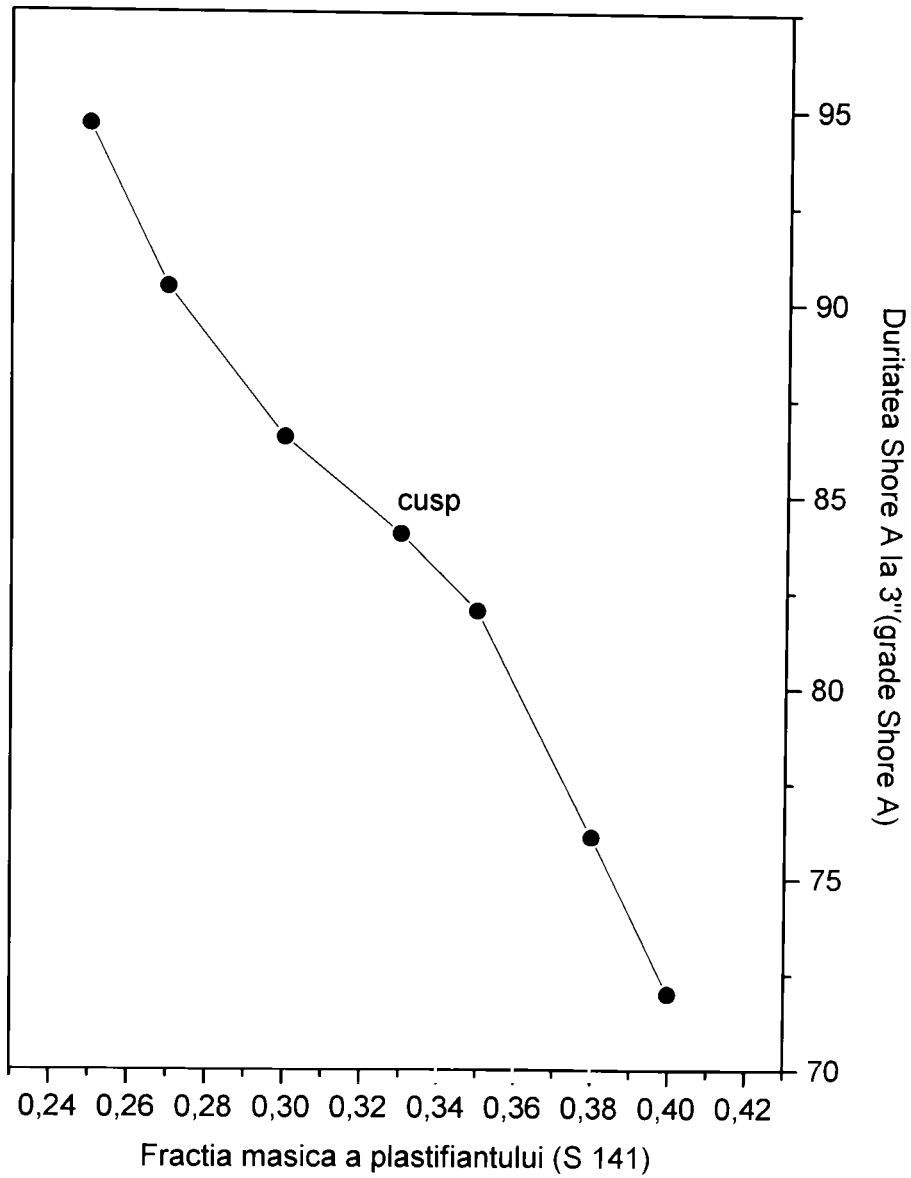


FIGURA 48. Variatia duritatii Shore A la 3" cu compozitia

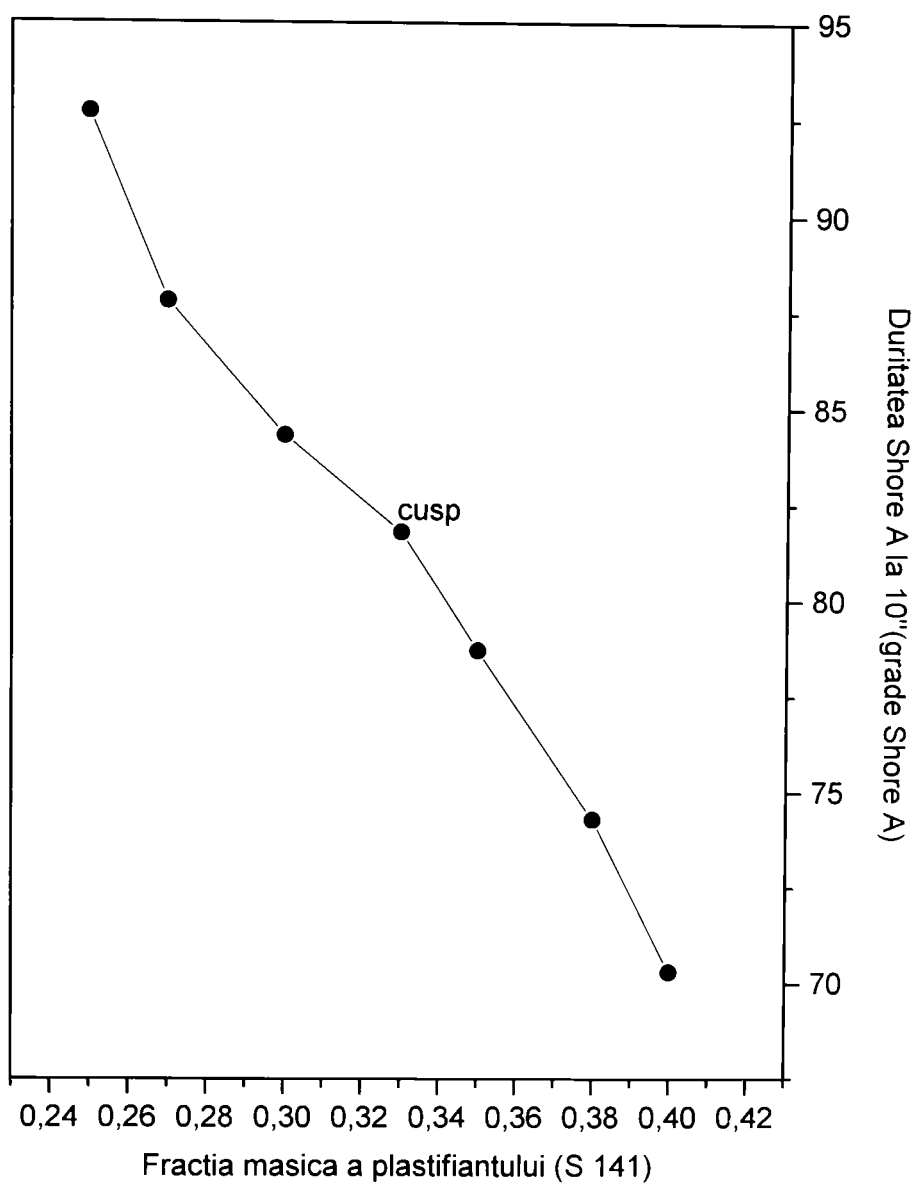


FIGURA 49. Variatia duritatii Shore A la 10" cu compozitia

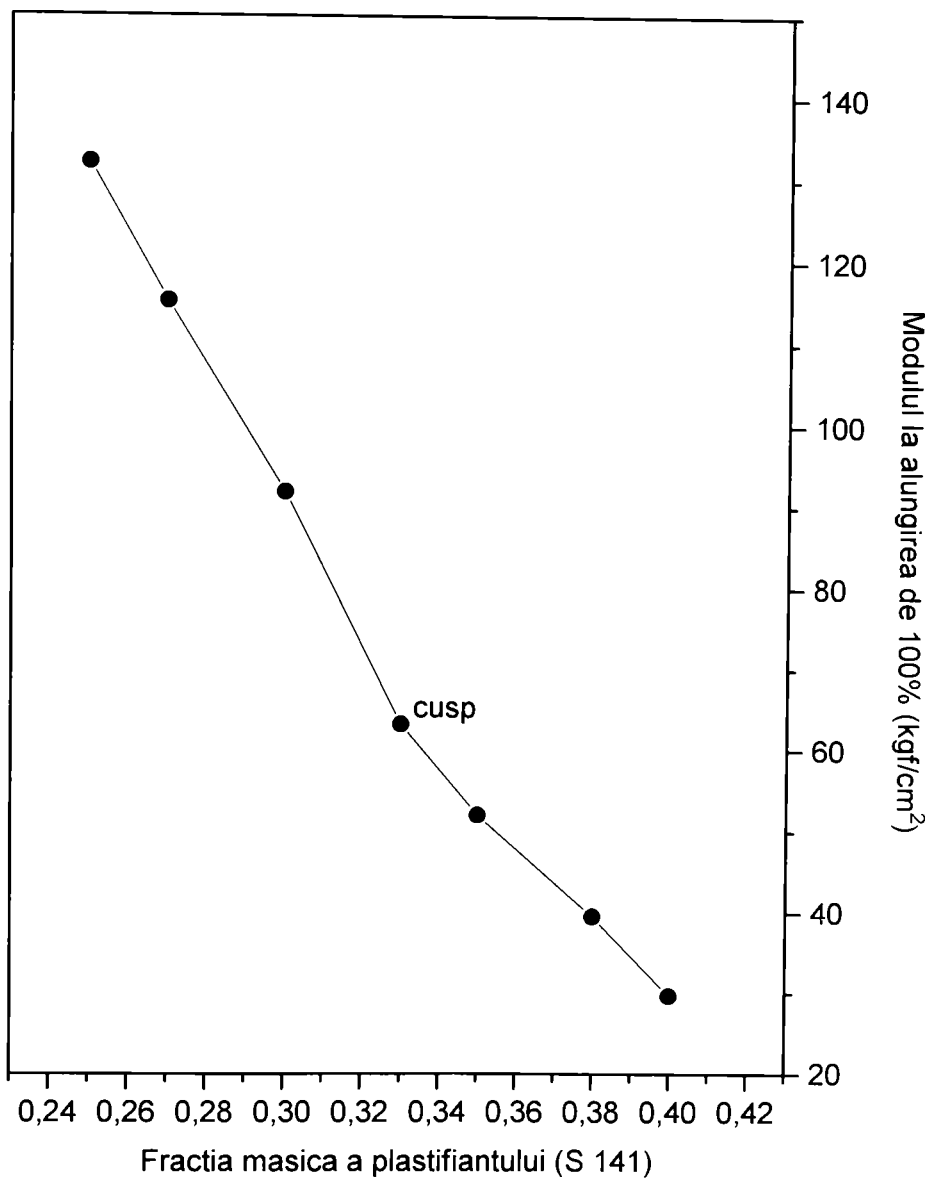


FIGURA 50. Variatia modulului cu compozitia

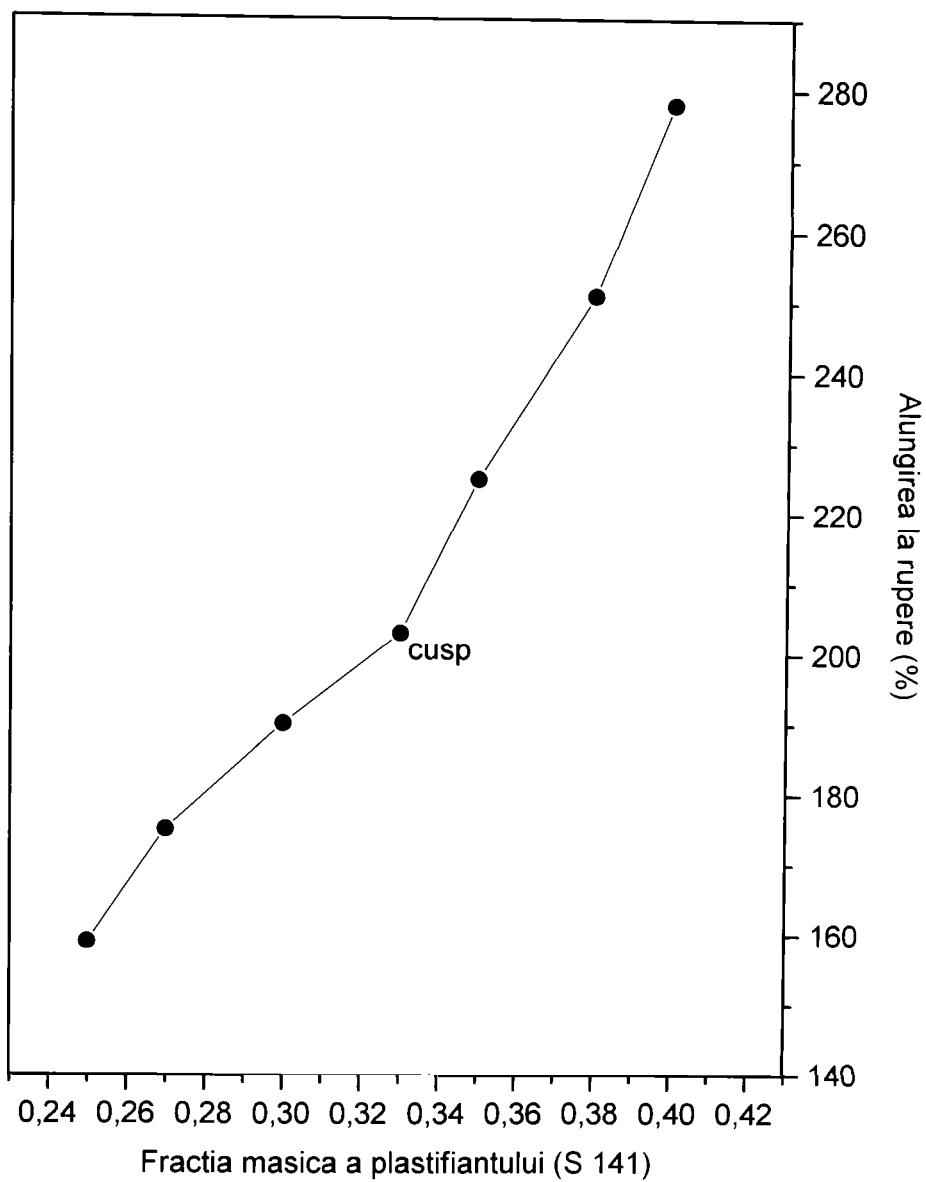


FIGURA 51. Variatia alungirii la rupere cu compozitia

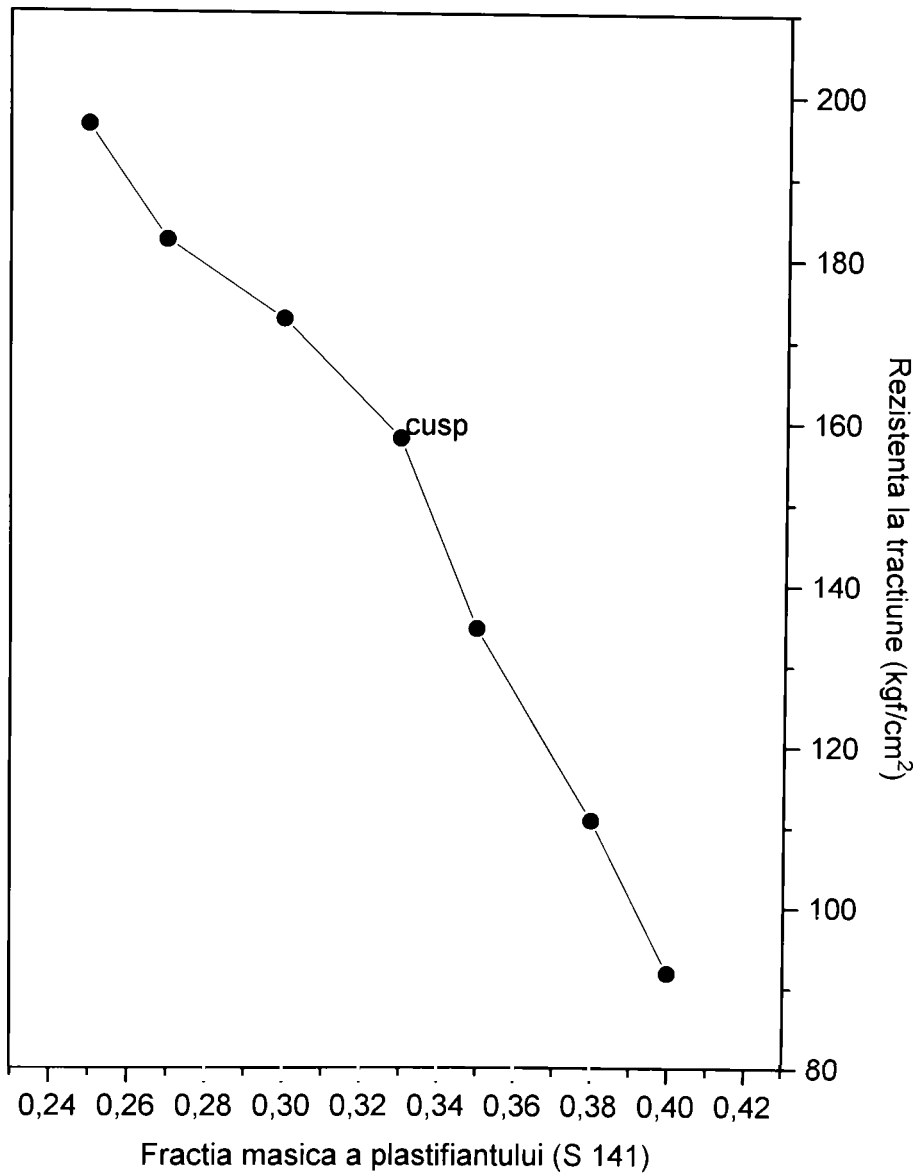


FIGURA 52. Variatia rezistentei la tractiune cu compozitia

CAPITOLUL V. STUDIUL CAPACITATII DE ANTIPLASTIFIERE PRIN ANALIZA TERMICA DINAMIC-MECANICA

V.1. INTRODUCERE

După cum s-a arătat mai înainte, prin introducerea unor cantități crescătoare - între 0 și 20% masă - de plastifiant în PVC se înregistrează o modificare neașteptată a unor proprietăți fizico-mecanice și, concomitent, tranziția β se aplatizează și apoi dispare. Indiferent de mecanismul care determină dispariția tranziției β - creșterea cristalinității, reducerea volumului liber al PVC etc. - fenomenul este legat de interacțiunea PVC-plastifiant.

Cea mai răspândită metodă experimentală de studiu a tranziției β a polimerilor este analiza termică dinamic-mecanică (DMA). Principiul metodei constă în urmărirea răspunsului materialului la o deformație sinusoidală (γ) de amplitudine și frecvență constante. Efortul unitar (σ) va varia de asemenea sinusoidal, dar defazat cu unghi δ în urma deformației [307]. Relația efort unitar - deformație evidențiază existența unui modul în fază cu deformația (E' ; G') numit modul de stocare - direct proporțional cu energia stocată în material într-un ciclu - și a unui modul defazat cu 90° față de deformație (E'' ; G'') numit modul de pierdere - direct proporțional cu energia disipată sub formă de căldură într-un ciclu. Raportul G''/G' (E''/E') se numește tangenta unghiului de pierdere - $\tan\delta$. Prin înregistrarea variațiilor cu temperatura a mărimilor $G'(E')$, $G''(E'')$ și $\tan\delta$ la viteză de încălzire constantă și frecvență de deformare constantă se obțin spectrele de relaxare dinamic-mecanice. În aceste spectre tranziția α se evidențiază prin scăderea bruscă a valorii $G'(E')$ și prin maxime intense ale $G''(E'')$ și $\tan\delta$, iar tranziția β se caracterizează prin maxime largi și aplatizate ale G'' și $\tan\delta$.

În continuare se prezintă studiul influenței structurii plastifianților (utilizați și în cazul tranziției α) asupra tranziției β a PVC. Scopul studiului este de a stabili comportarea unor structuri noi în condiții de antiplastifiere și de a completa cunoștințele actuale în domeniu.

V.2. PROGRAMUL EXPERIMENTAL

Utilizând plastifianții indicați în tabelul 1 și același sort de PVC (Fluka; K=69-71) au fost preparate amestecuri cu trei compoziții standard. Conținutul în plastifiant, exprimat în fracție masică, a fost de 0,05; 0,10 și 0,135. Pentru a preveni descompunerea termică a PVC s-a utilizat în rețete, ca și stabilizator (S) și o cantitate de 2 părți stearat de zinc și cadmiu raportat la 100 părți PVC.

După 24 de ore de păstrare la temperatura camerei, din amestecuri au fost presate epruvete paralelipipedice cu dimensiunile aproximative: 50mm x 5mm x 1,8mm. Grosimea epruvetelor a fost aleasă astfel încât corelația grosime-modul să furnizeze condiții optime de măsurare (vezi figura 56). Condițiile de lucru la presare au fost următoarele:

- încărcarea matriței cu cca. 0,7g amestec la temperatura ambiantă;
- temperare în matriță la 150°C și presiune atmosferică timp de 20 minute;
- încălzire la 175°C în timp de 5 minute;
- presare la 175°C în patru trepte de presiune: 1kPa, 50kPa, 100kPa și 150kPa, câte 2,5 minute la fiecare treaptă de presiune;
- răcire bruscă la 20°C în timp de 2 minute;
- scoaterea epruvetei din presă, debavurare și păstrare la temperatura ambiantă;

Analiza termică dinamic-mecanică a fost efectuată cu un aparat de tip Rheometrics RSA II (producție SUA) echipat cu calculator de proces. Schema aparatului este prezentată în figura 54. S-a utilizat dispozitivul „Dual-Cantilever” prezentat în figura 55. Acest dispozitiv supune epruveta fixată la ambele capete unei mișcări alternative de încovoiere. În condiții de frecvență constantă de oscilație ($f=0,16$ Hz) și deformare constantă - prestabilită - aparatul măsoară valorile modulelor de elasticitate de stocare E' și de pierderi E'' , precum și tangenta unghiului de pierderi $\tan\delta=E''/E'$. Variațiile celor trei mărimi cu temperatura - spectrele de relaxare dinamic-mecanică - sunt înregistrate automat.

Toate determinările au fost făcute conform următorului program:

- măsurarea exactă a lățimii și înălțimii epruvetei;
- fixarea epruvetei în aparat la temperatura ambiantă;
- răcire la -130°C cu o viteză de 60°C/minut;
- temperare la -130°C timp de 2 minute;
- încălzire la +80°C cu o viteză de 2°C/minut, la deformare și frecvență de deformare constante.

În figurile 58-60 sunt prezentate spre exemplificare spectrele de relaxare mecanic-dinamică ale PVC pur și ale amestecurilor PVC+S+DEHP (0,05; 0,10 și 0,135 fracție masică DEHP)

În cazul amestecurilor PVC-plastifiant modulul de pierderi este foarte mic în comparație cu modulul de stocare ($E''\approx 0,01E'$). Modulul de stocare scade continuu și foarte lent în starea vitroasă, dar scade brusc - cu aprox. 3 ordine de mărime - la tranziția vitroasă. Modulul de pierderi și tangenta unghiului de pierderi înregistrează maxime (de largimi și intensități diferite) la tranzițiile α și β . De aceea tranziția α este de obicei caracterizată complet prin variațiile $E'=f(T)$ și $\tan\delta=f(T)$. Pentru tranziția β este suficientă cunoașterea variației $\tan\delta=f(T)$.

Spectrele obținute au fost prelucrate prin reducerea numărului de puncte experimentale și suprapunere. În figurile 61-71 sunt prezentate, suprapus, variațiile $\tan\delta=f(T)$ pentru fiecare plastifiant studiat. Cifrele prezintă conținutul de plastifiant în procente. Proba cu 0% plastifiant reprezintă PVC pur. Această serie de spectre conține dependențele $\tan\delta=f(T)$ pe întregul domeniu. Apar deci atât picul α , la temperaturi pozitive, intens și îngust, cât și picul β , la temperaturi negative, mult mai puțin pronunțat și mai larg.

În figurile 72-83 sunt suprapuse spectrele de relaxare ale PVC pur și ale câte unei serii de amestecuri de aceeași compoziție. Serile sunt constituite exact pe criteriile prezentate în subcapitolul III.4.1. În acest set de diagrame sunt reprezentate doar tranzițiile β .

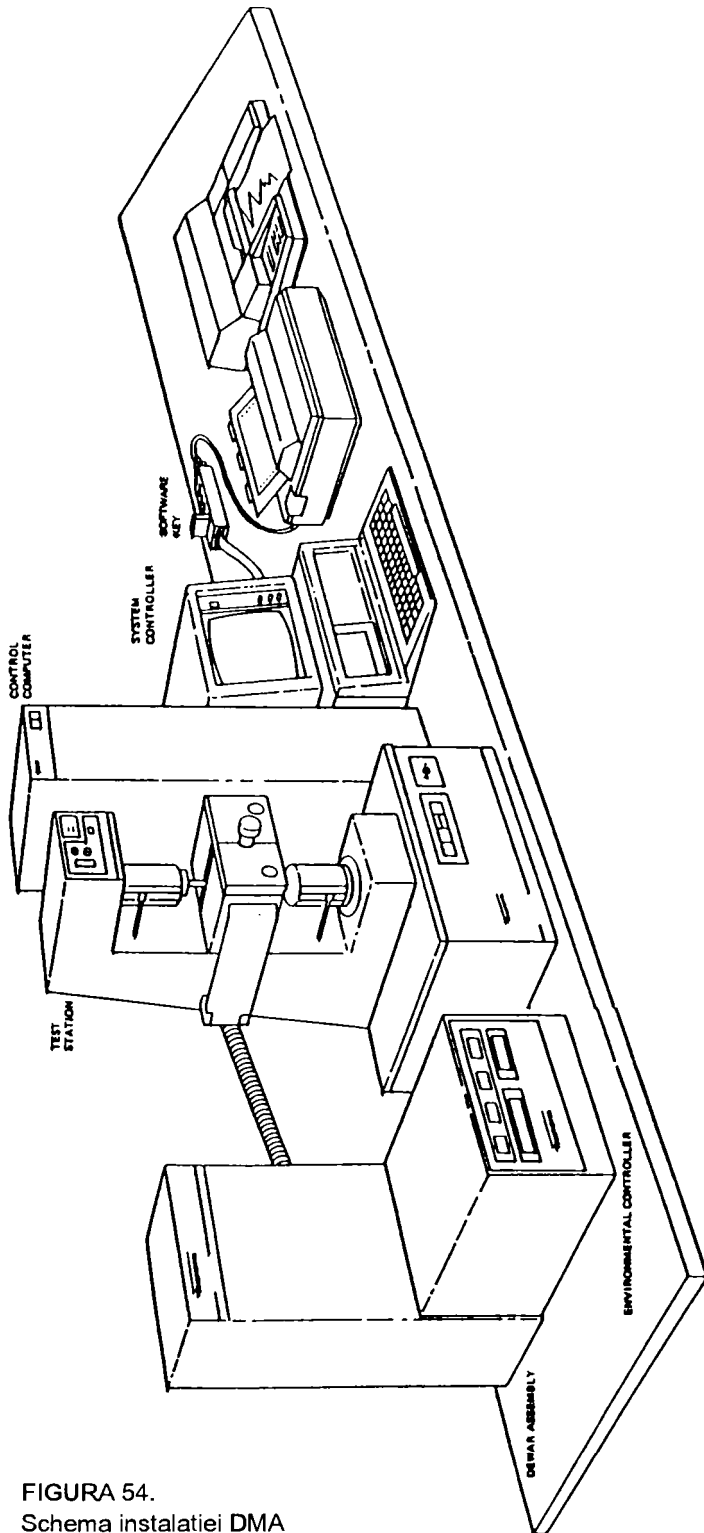


FIGURA 54.
Schema instalației DMA

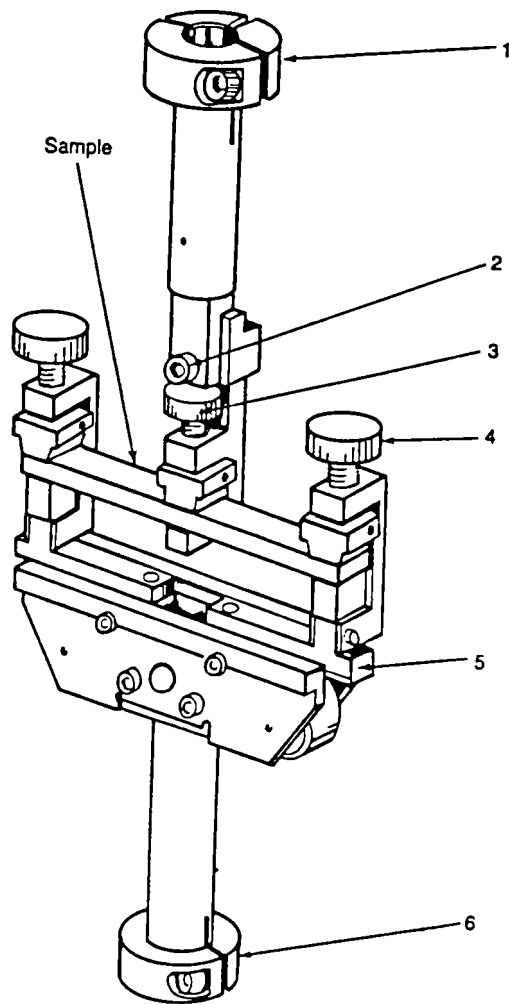


FIGURA 55. Schema dispozitivului Dual Cantilever

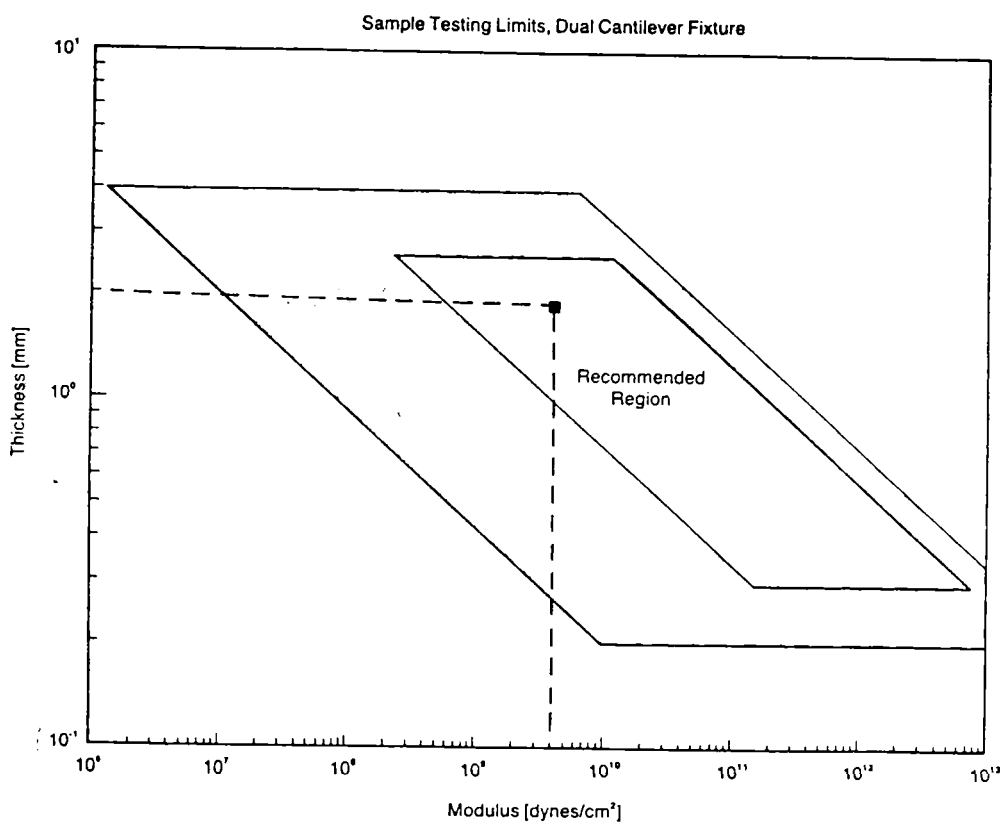


FIGURA 56. Domeniul recomandat al variabilelor pentru dispozitivul Dual Cantilever

FIGURA 57. Spectrul de relaxare dinamic-mecanică al PVC pur

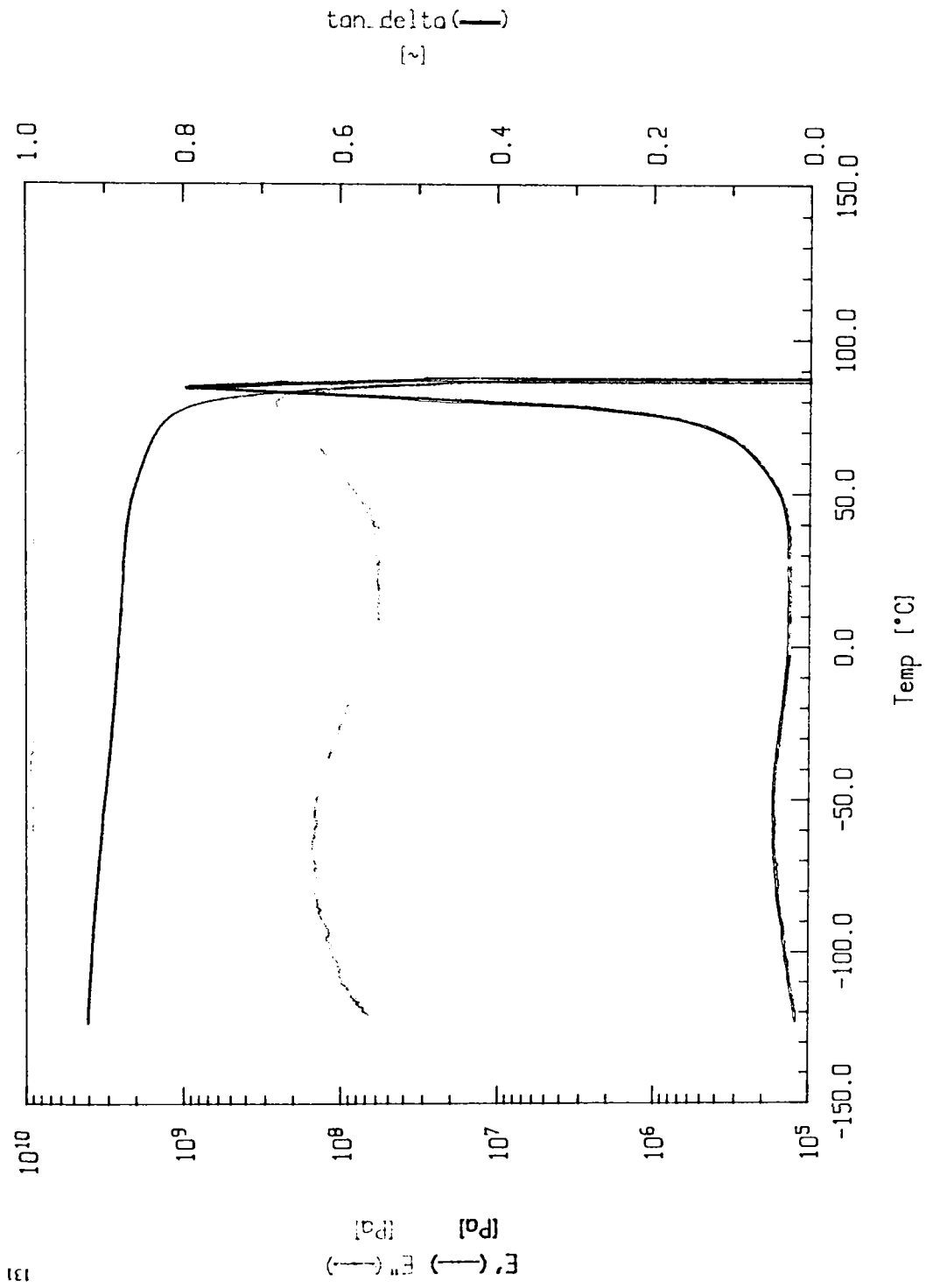


FIGURA 58. Spectrul de relaxare dinamic-mecanică al PVC plastifiat cu 5% DEHP ¹³²

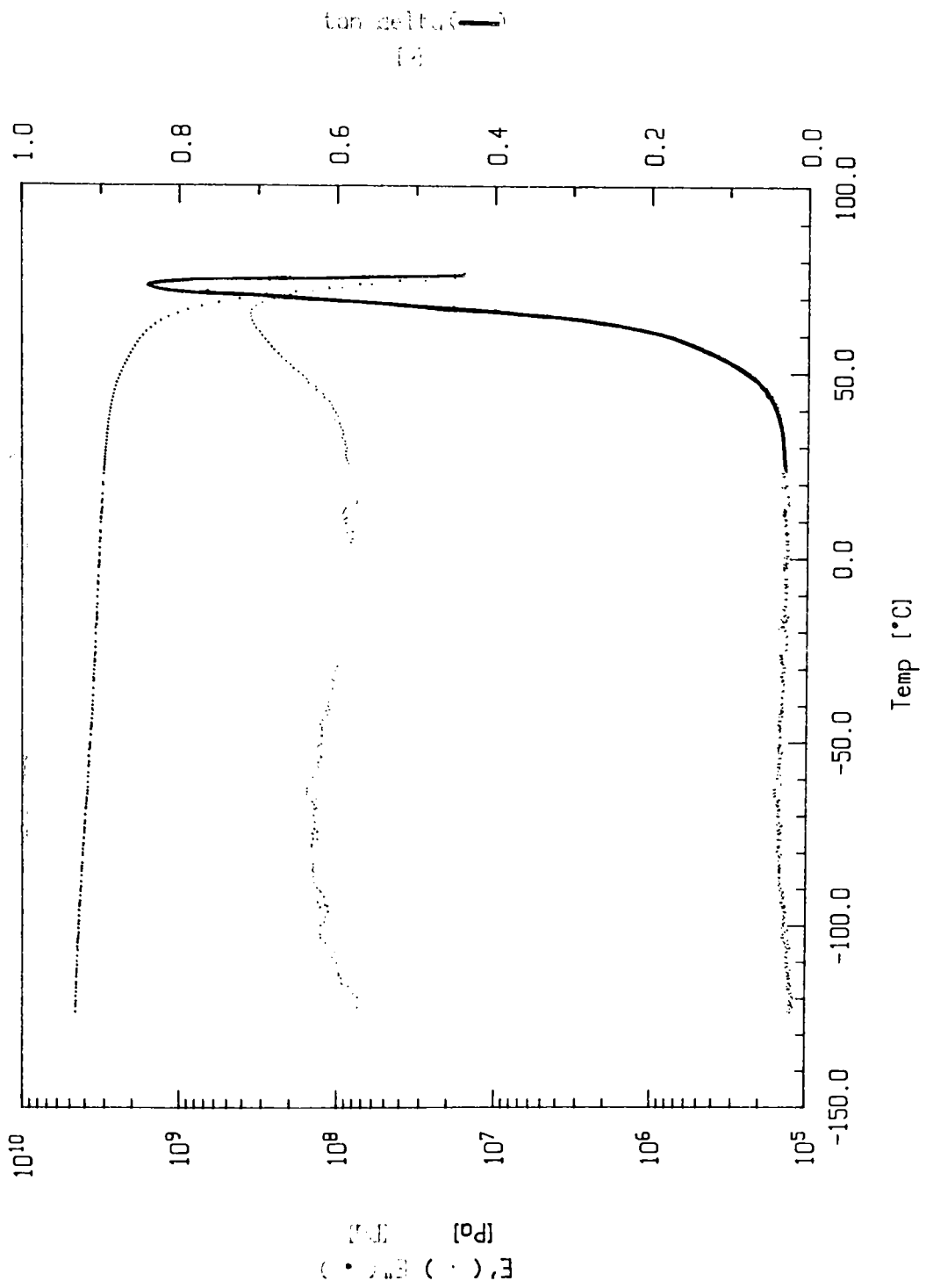


FIGURA 59. Spectrul de relaxare dinamic-mecanică al PVC plastifiat cu 10% DEHP ¹³³

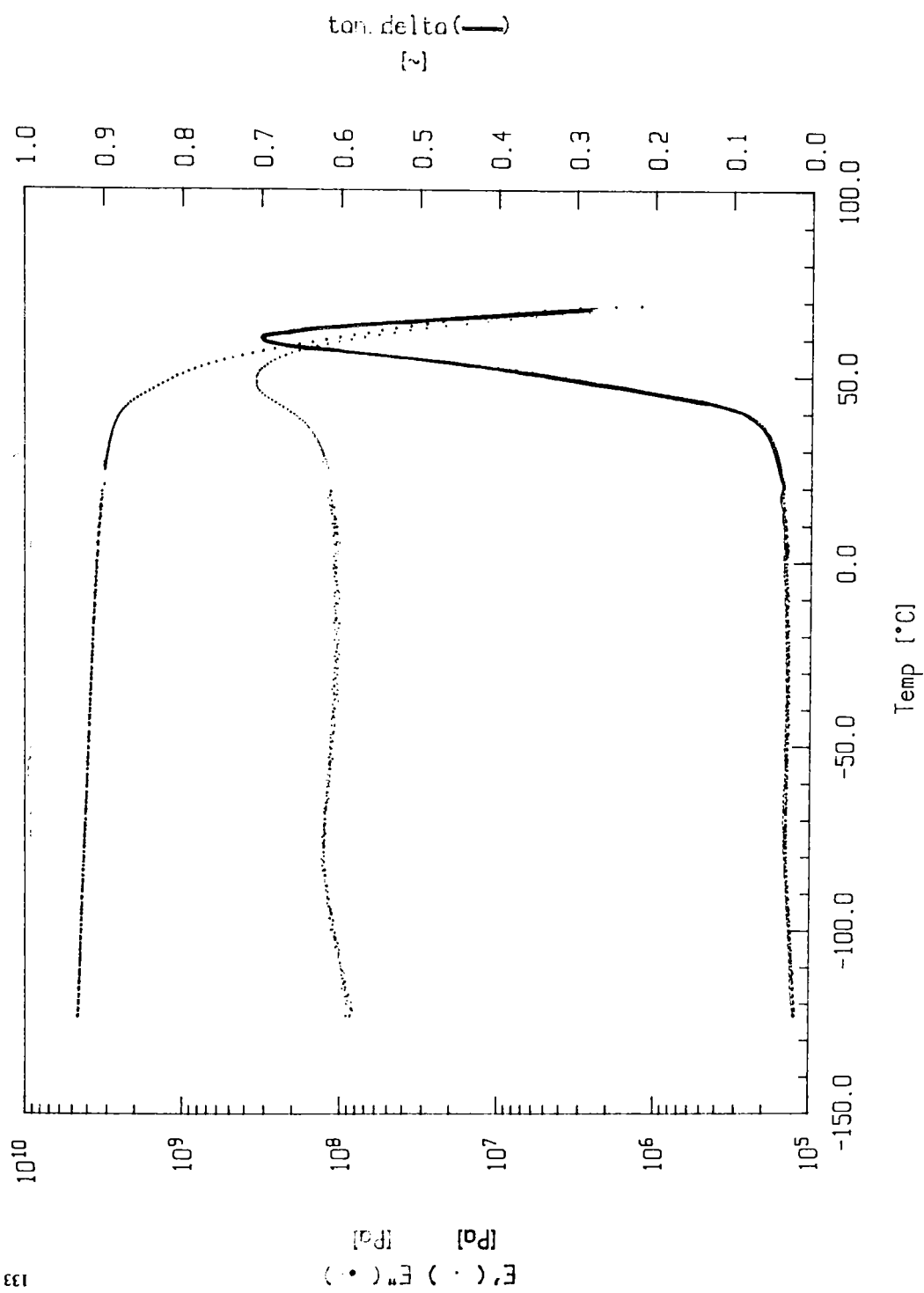


FIGURA 60. Spectrul de relaxare dinamic-mecanică al PVC plastifiat cu 13,5% DEHP

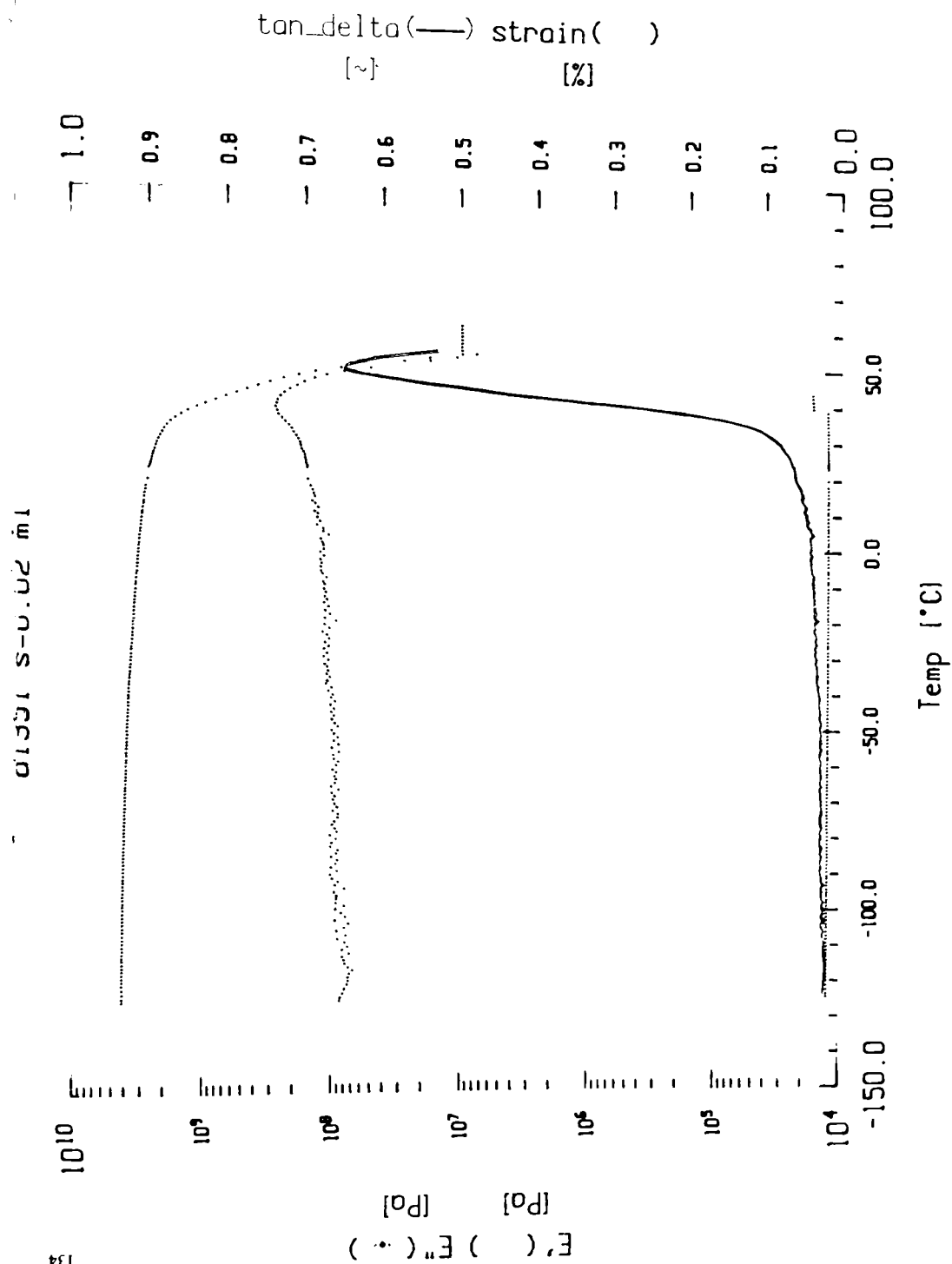


FIGURA 61. Variația valorii $\tan \delta$ cu temperatura pentru S 141

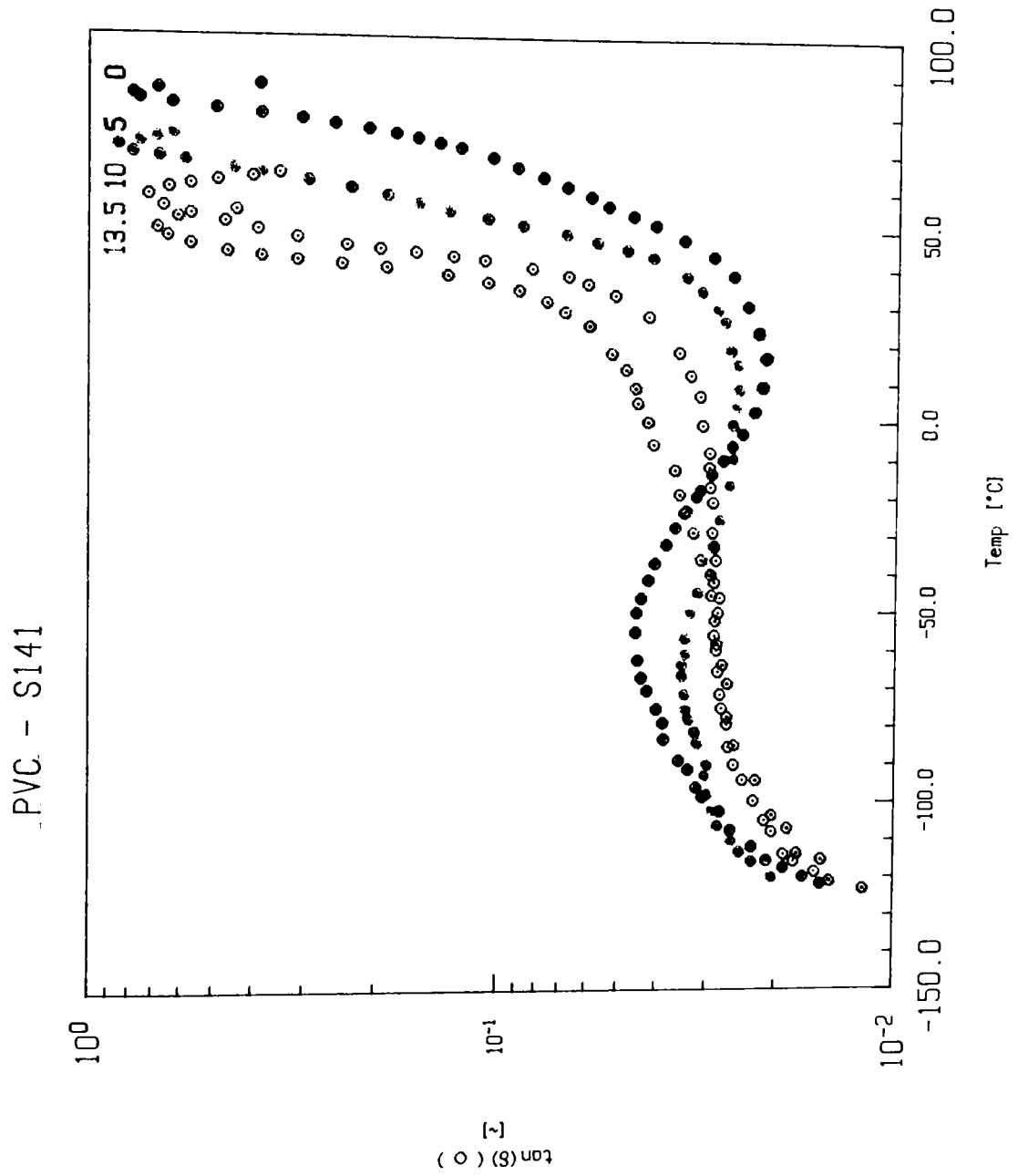


FIGURA 62. Variația valorii $\tan \delta$ cu temperatura pentru TEHTM

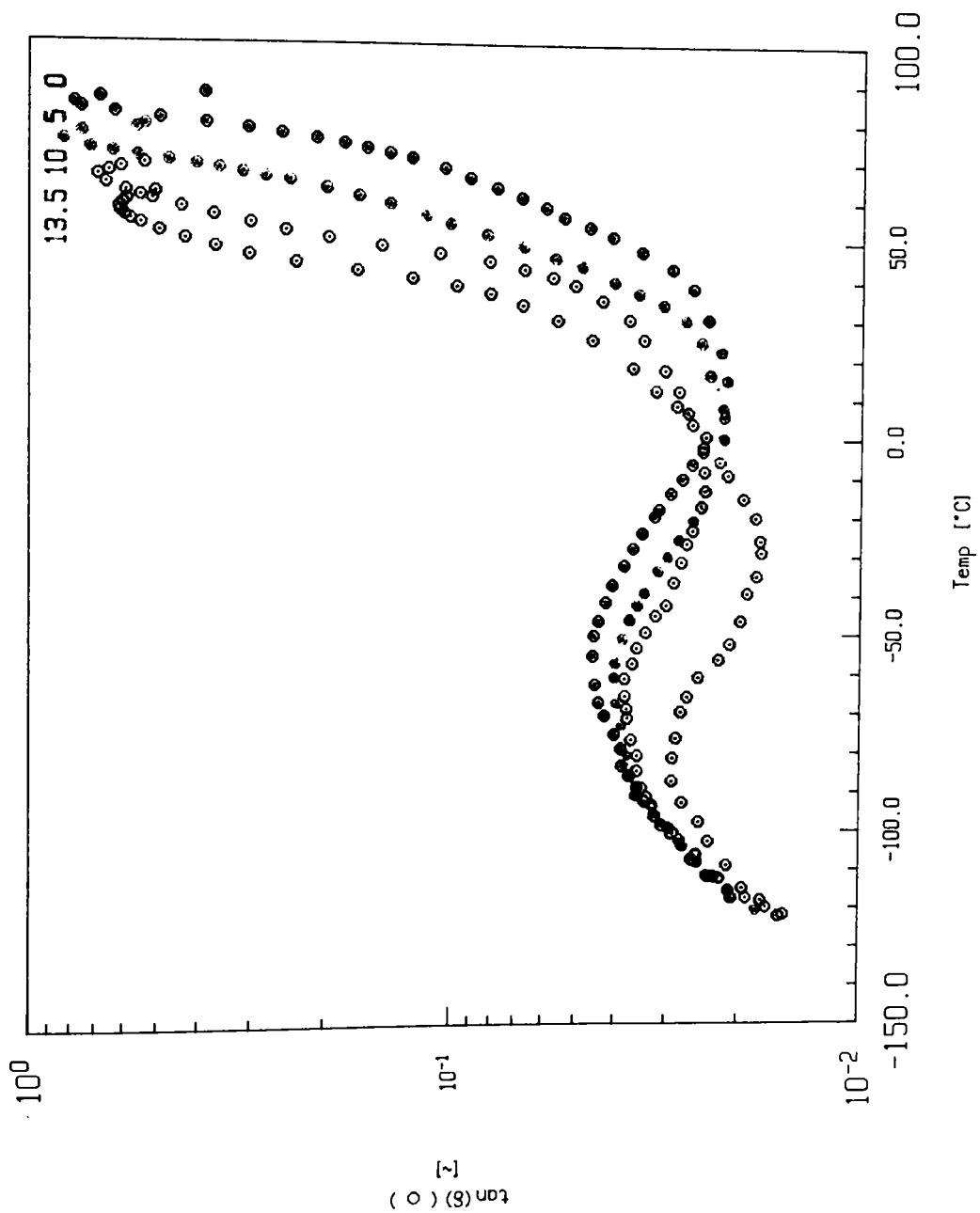


FIGURA 63. Variația valorii $\tan \delta$ cu temperatura pentru DIDA

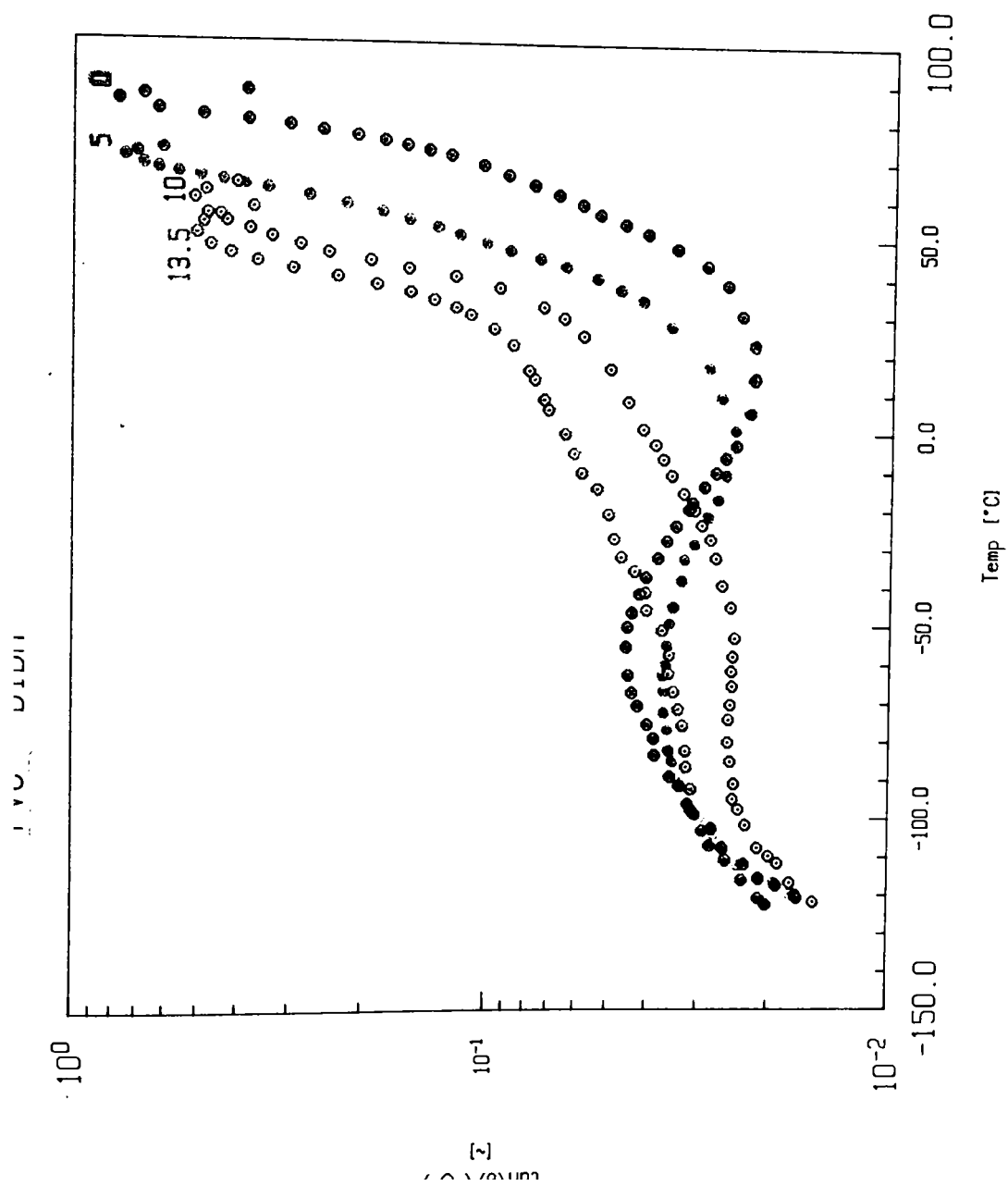


FIGURA 64. Variația valorii $\tan \delta$ cu temperatura pentru BDDC

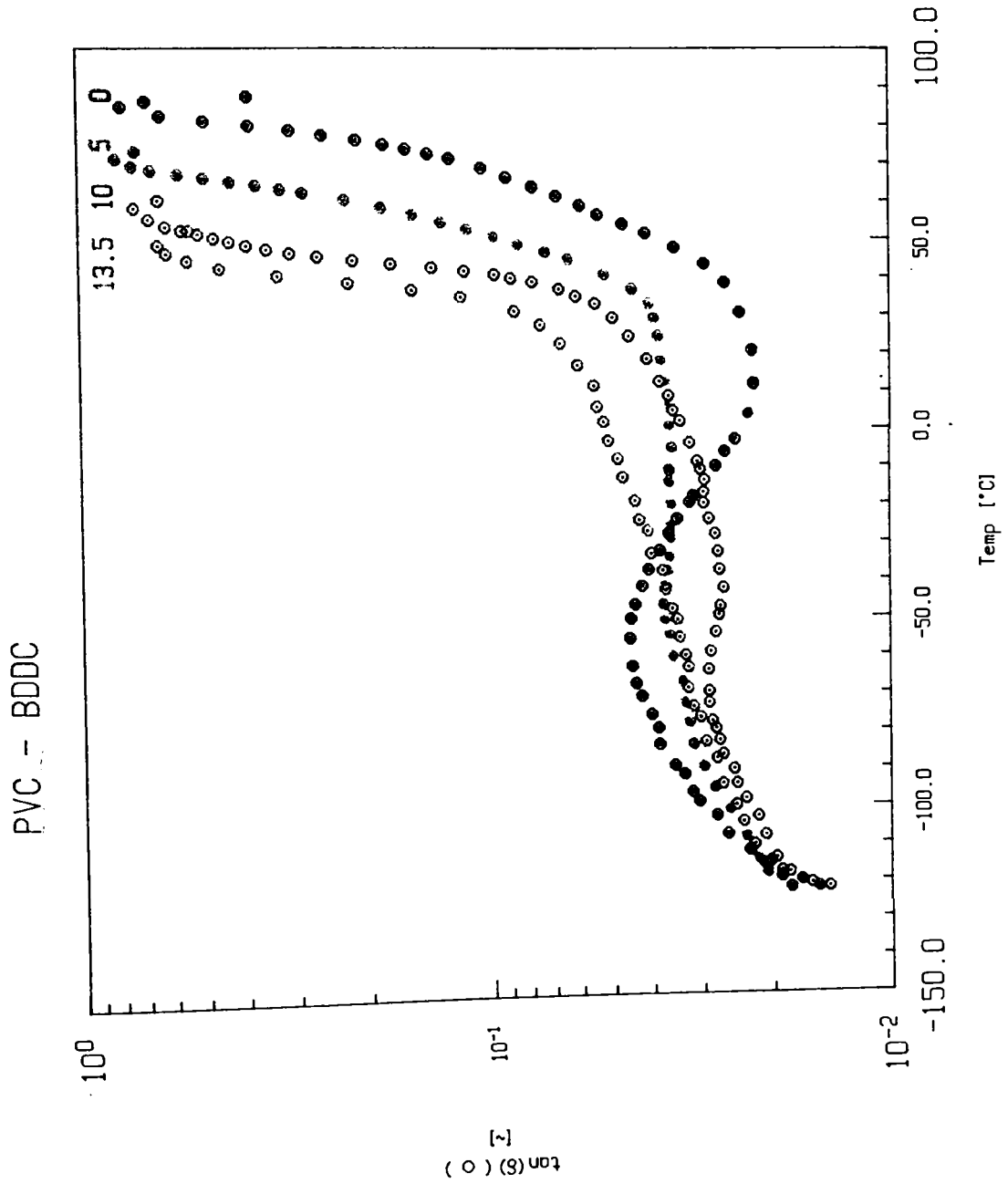


FIGURA 65. Variația valorii $\tan \delta$ cu temperatura pentru DEHP

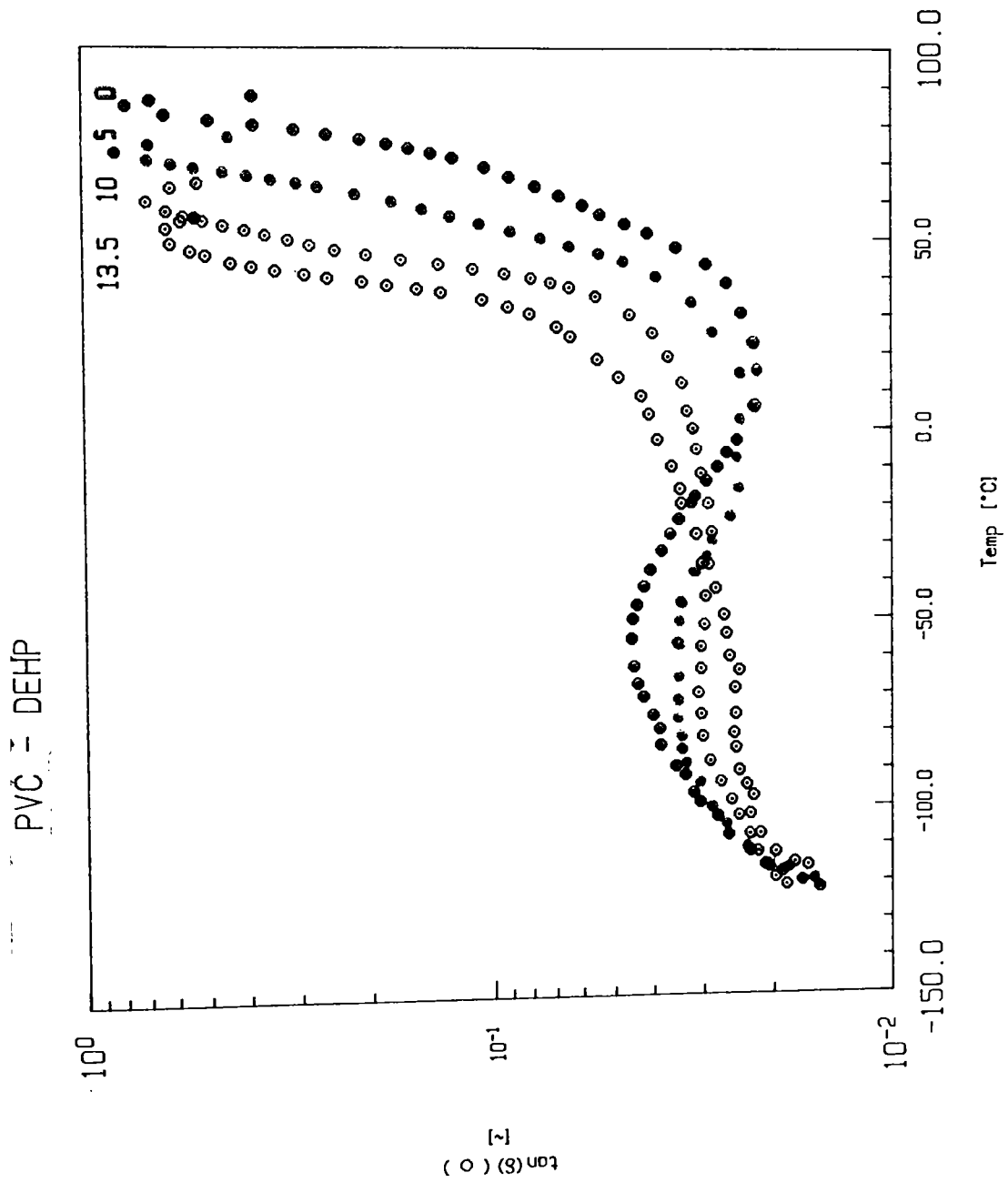


FIGURA 66. Variația valorii $\tan \delta$ cu temperatura pentru S 261

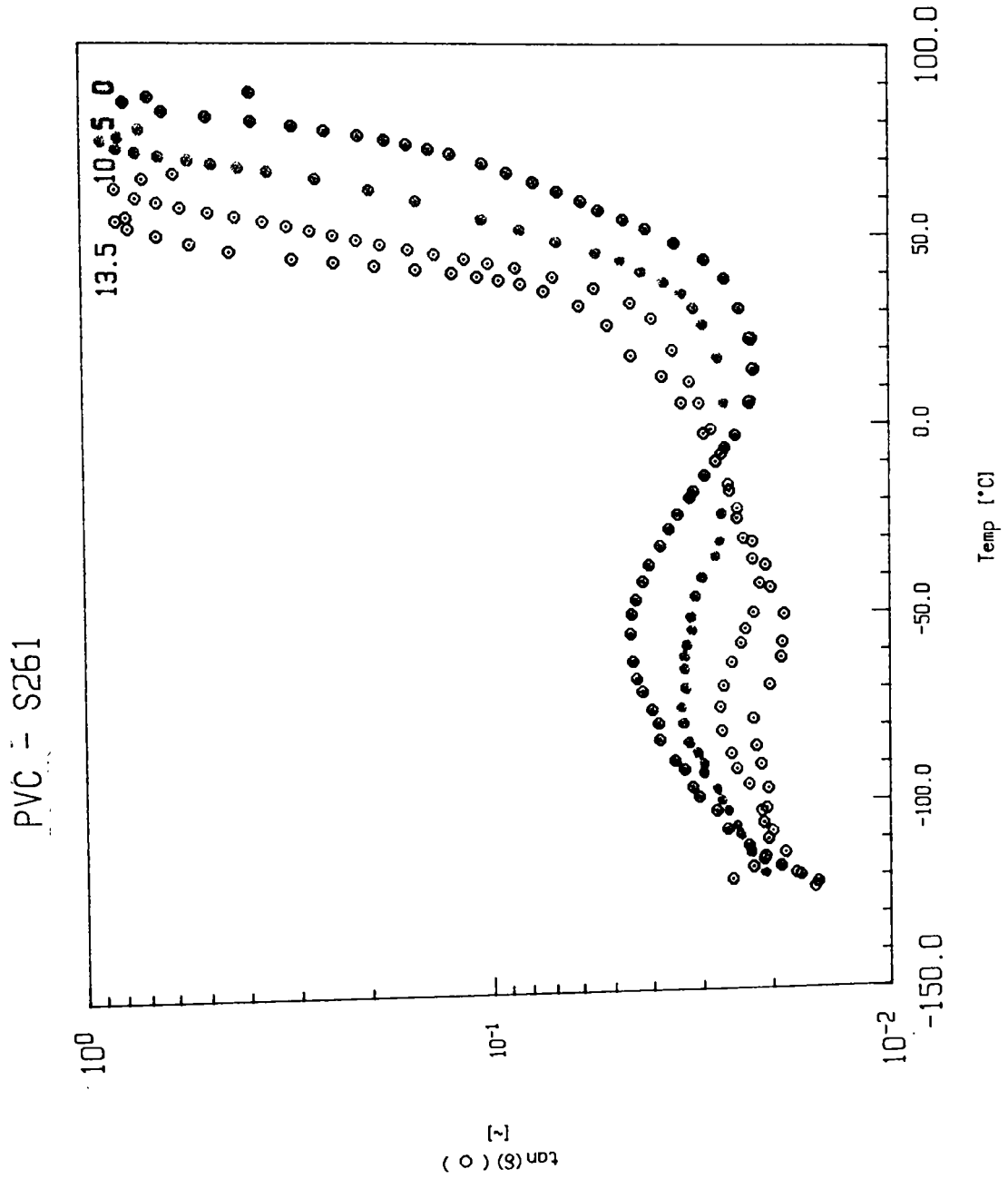


FIGURA 67. Variația valorii $\tan \delta$ cu temperatura pentru DBPP

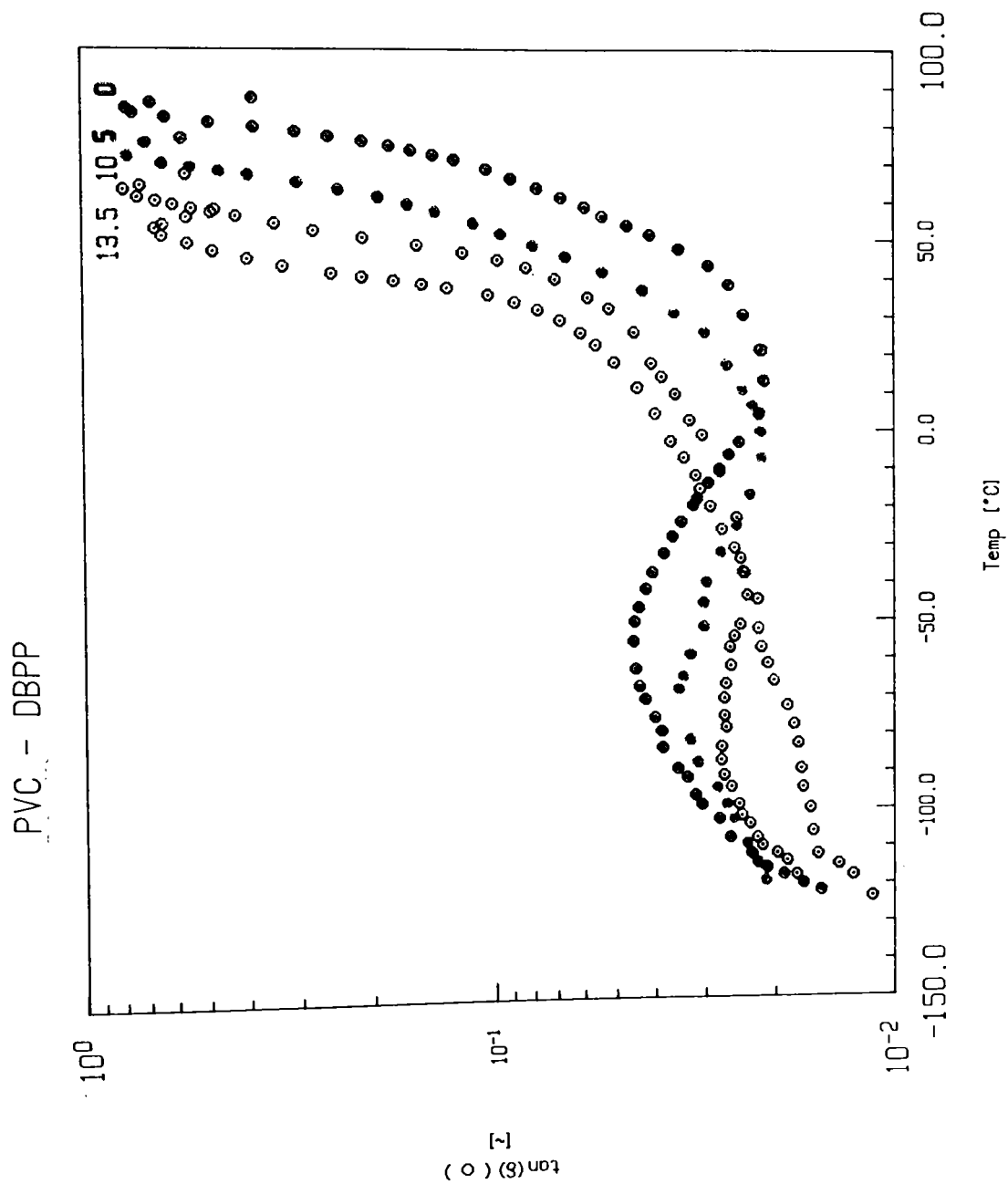


FIGURA 68. Variația valorii $\tan \delta$ cu temperatura pentru KODA

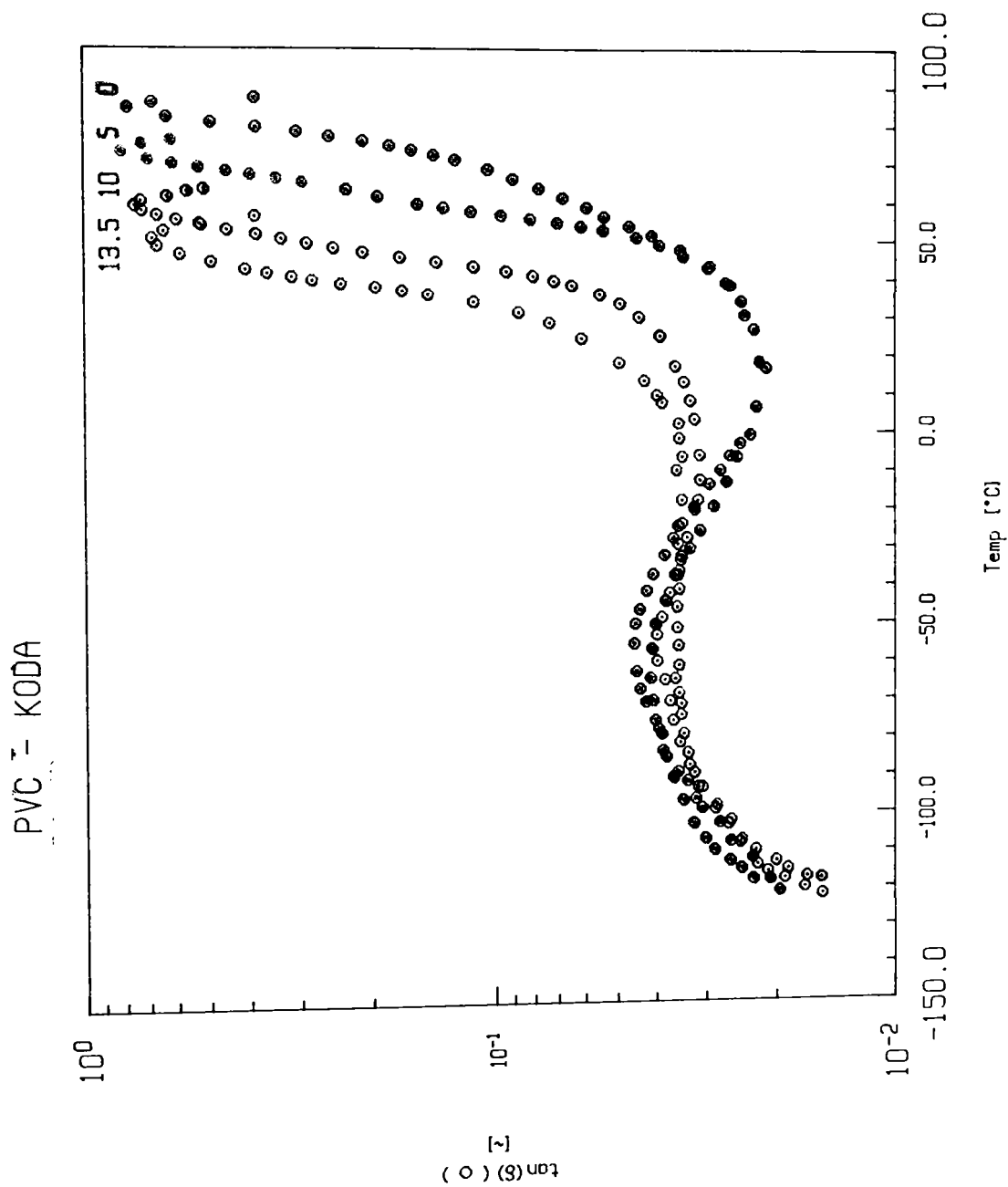


FIGURA 69. Variația valorii $\tan \delta$ cu temperatura pentru KODADB

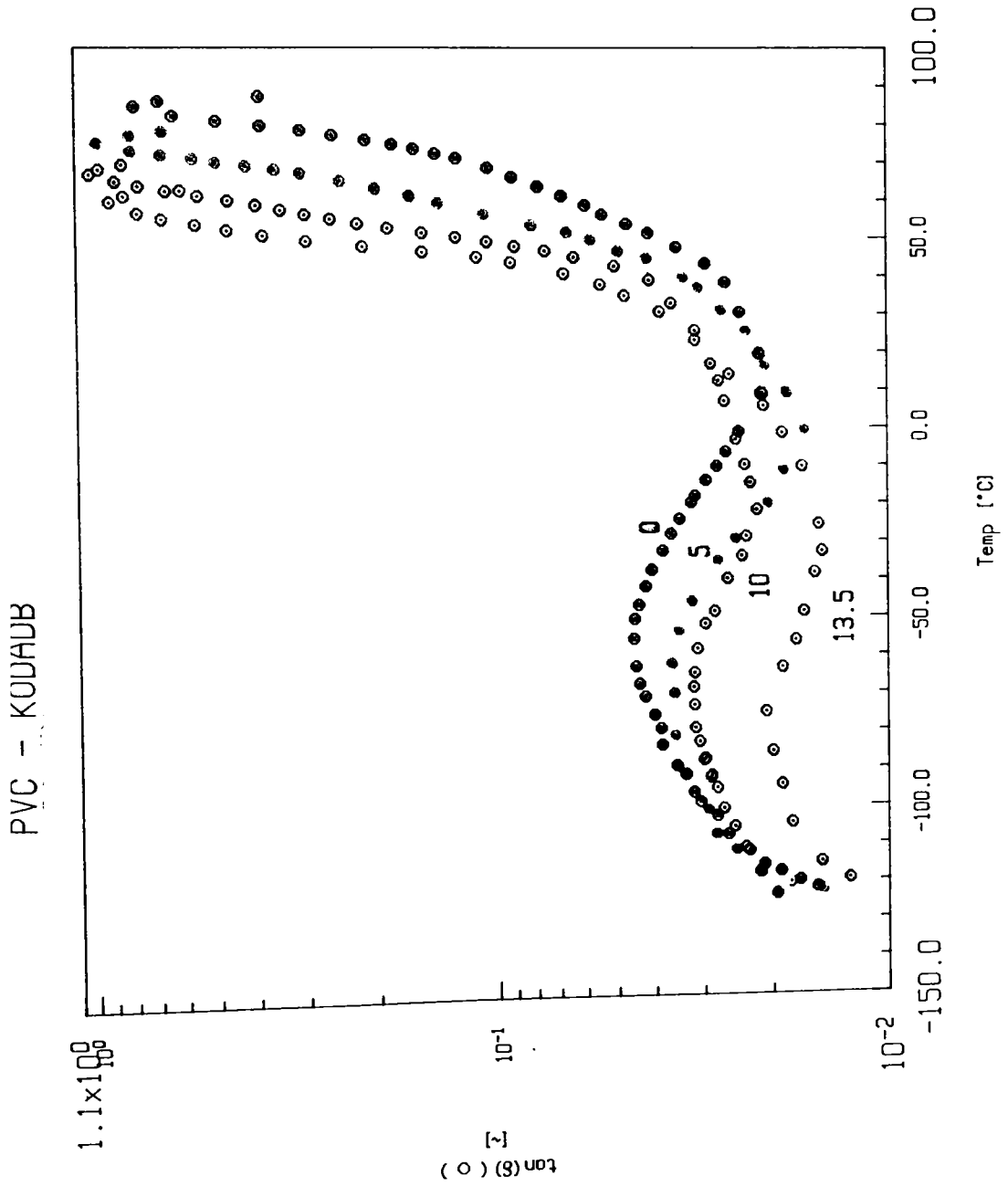


FIGURA 70. Variația valorii $\tan \delta$ cu temperatura pentru BDDB

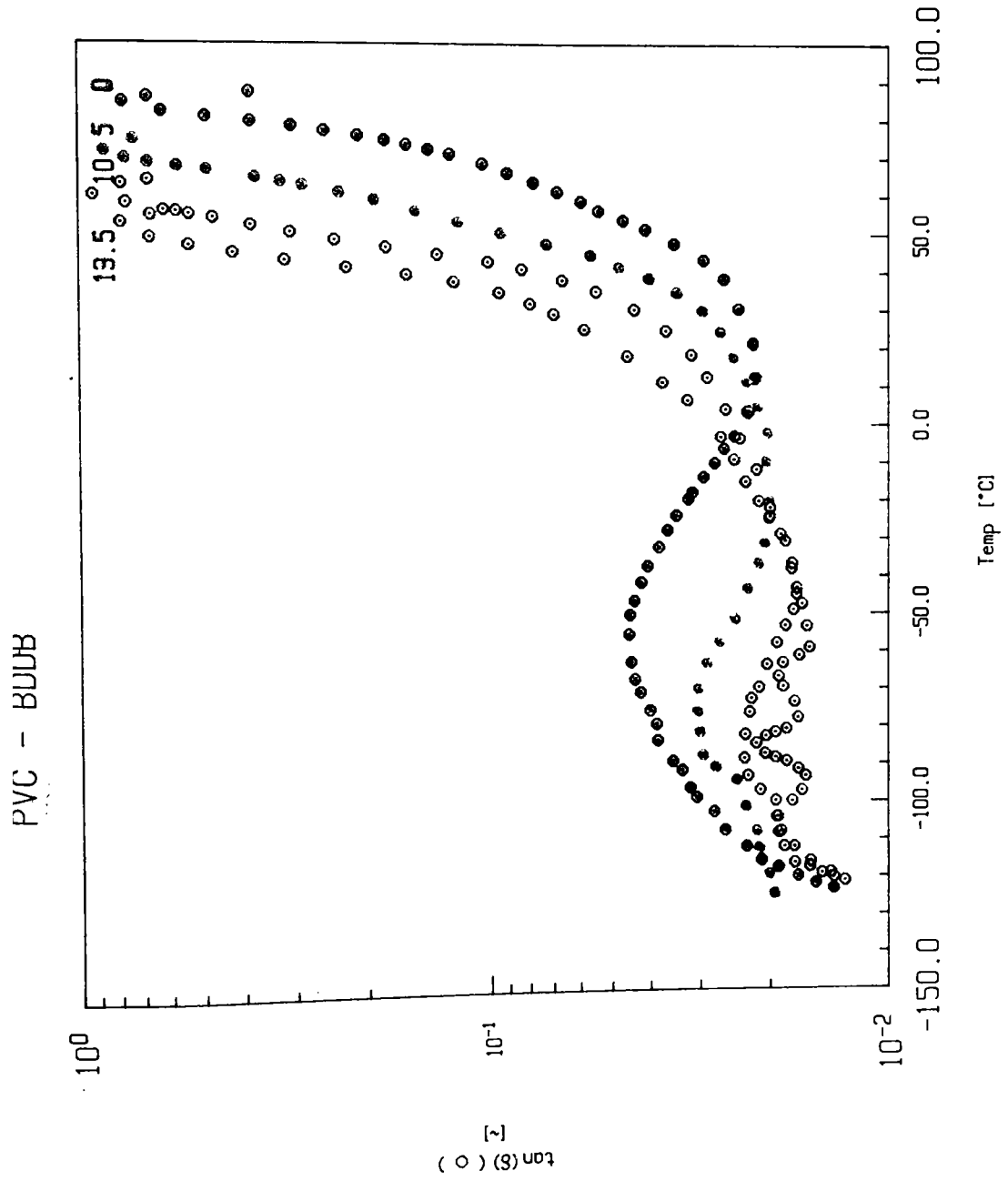


FIGURA 71. Variația valorii $\tan \delta$ cu temperatura pentru EHDDB

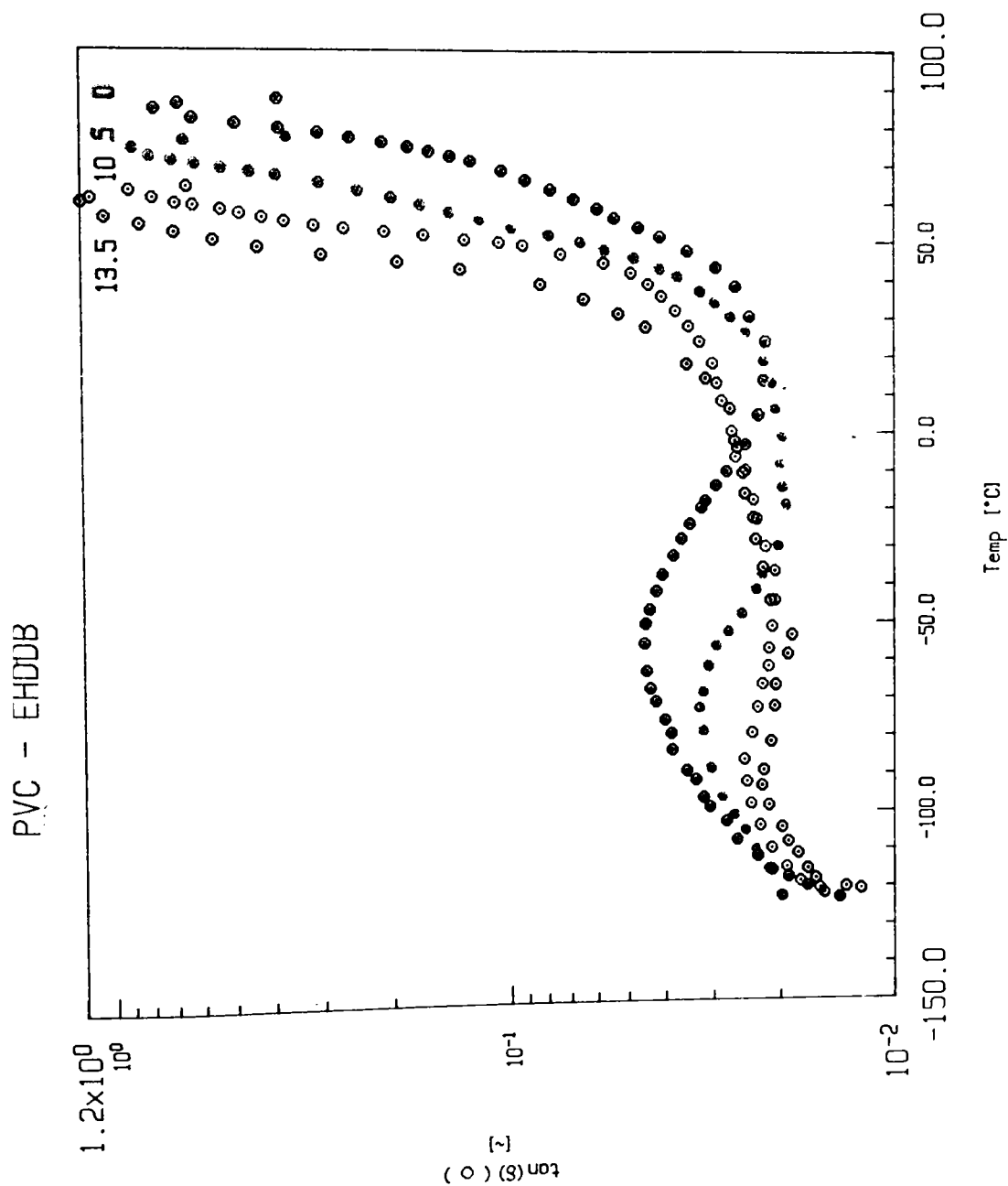


FIGURA 72. Variația valorii $\tan \delta$ cu temperatura în grupa esterilor de clase diferite (5% plastifiant)

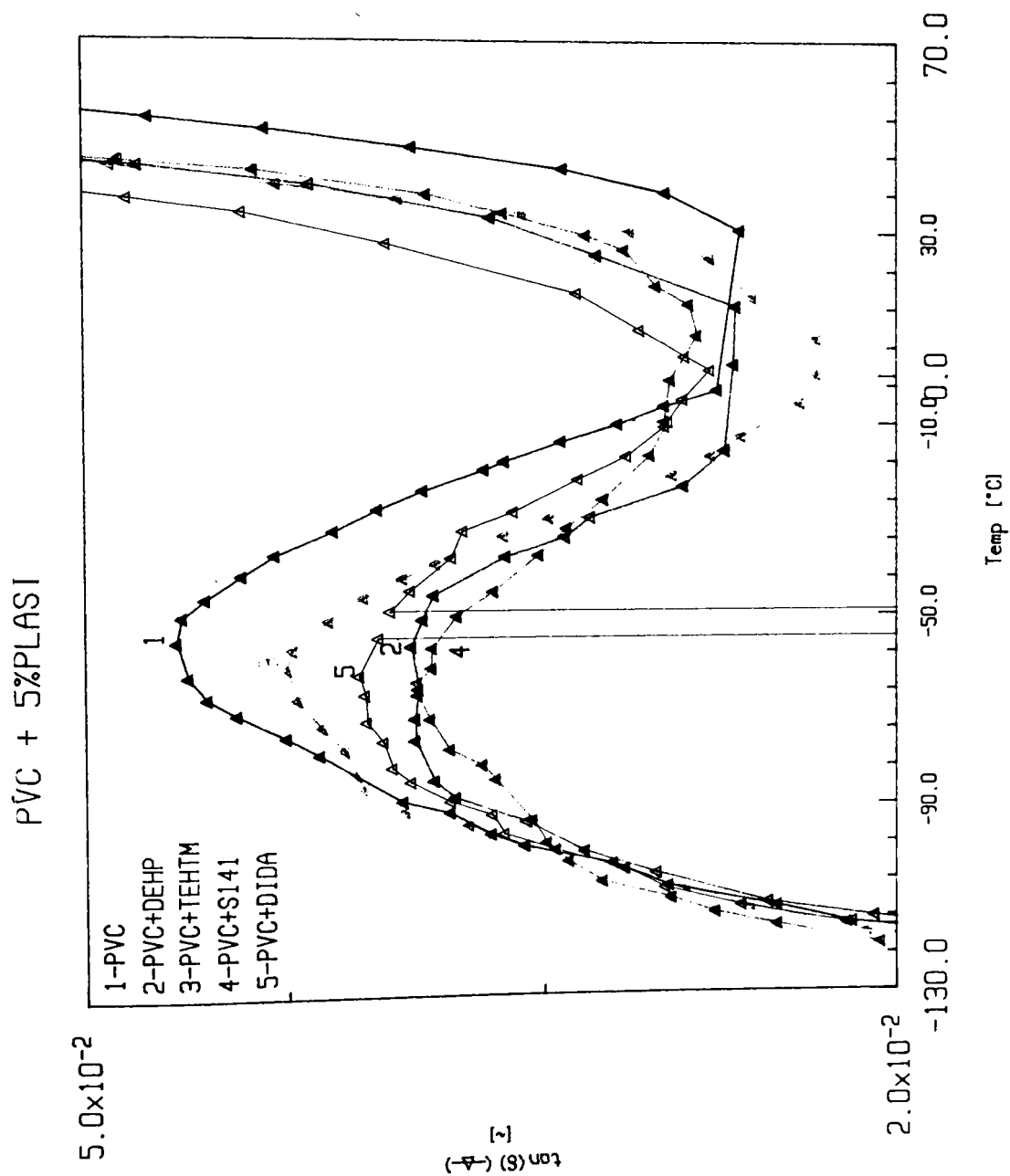


FIGURA 73. Variația valorii $\tan \delta$ cu temperatura în grupa esterilor de clase diferite (10% plastifiant)

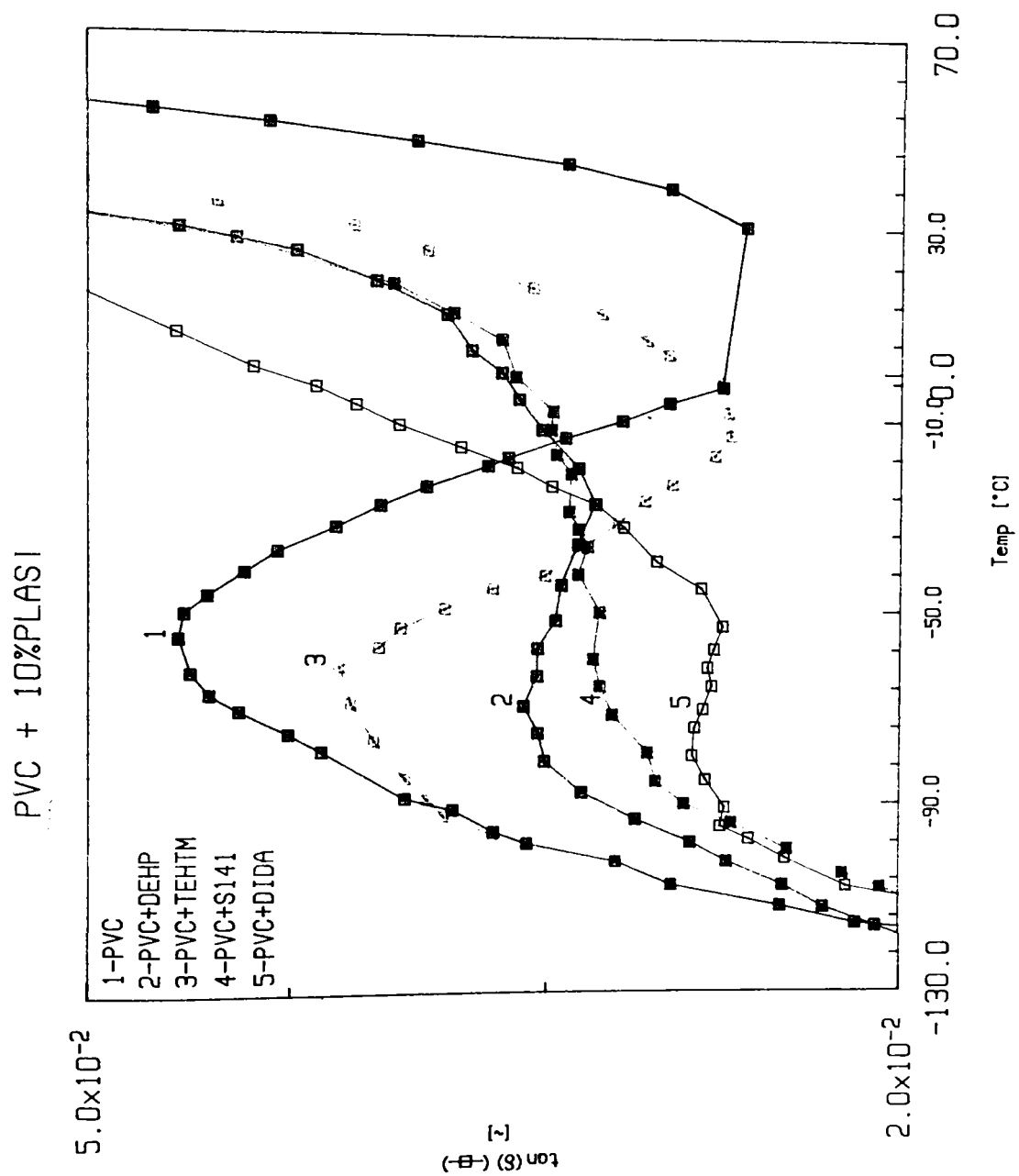


FIGURA 74. Variația valorii $\tan \delta$ cu temperatura în grupa esterilor de clase diferite (13,5% plastifiant)

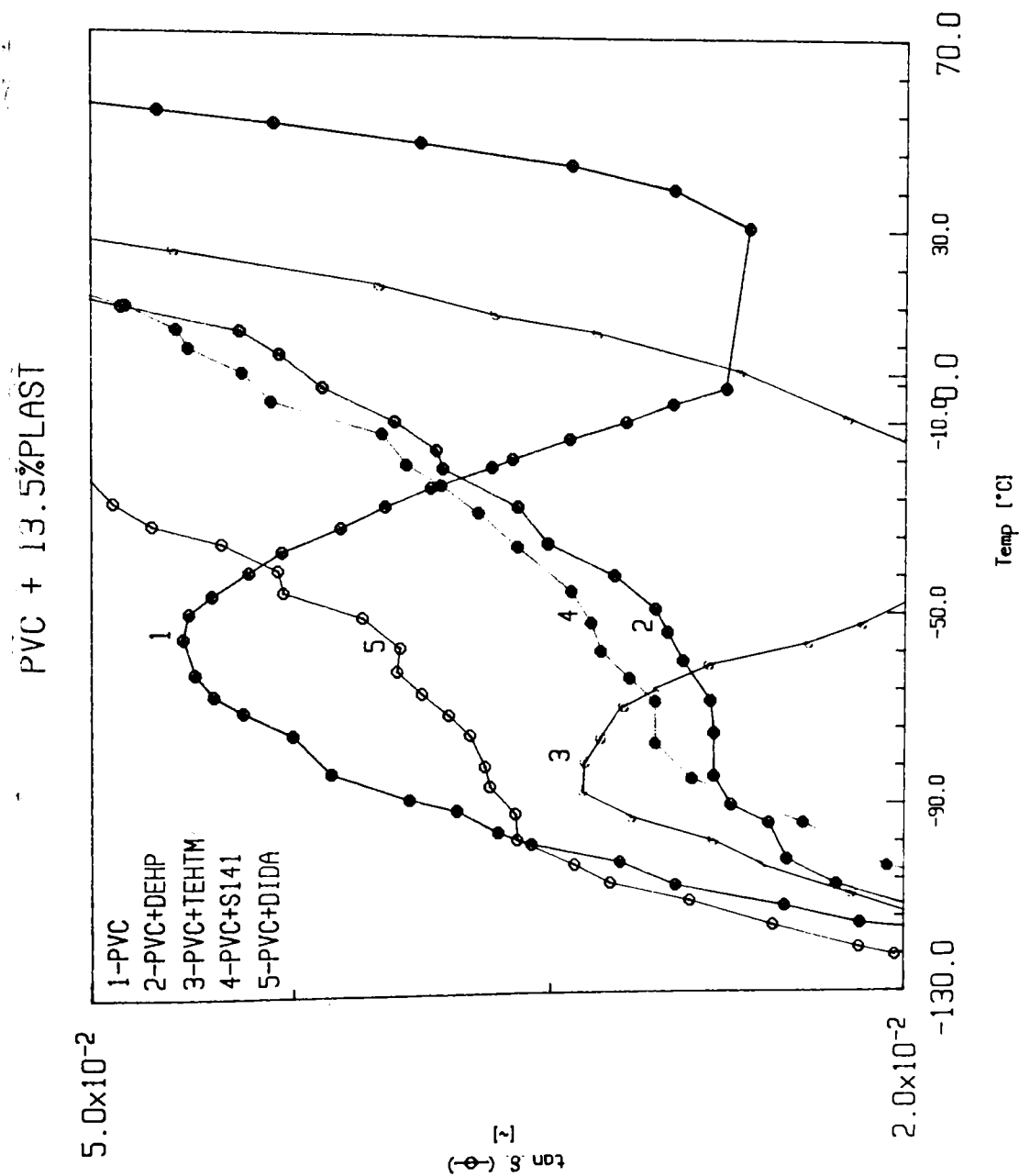


FIGURA 75. Variația valorii tan δ cu temperatura în grupa ftalaților (5% plastifiant)

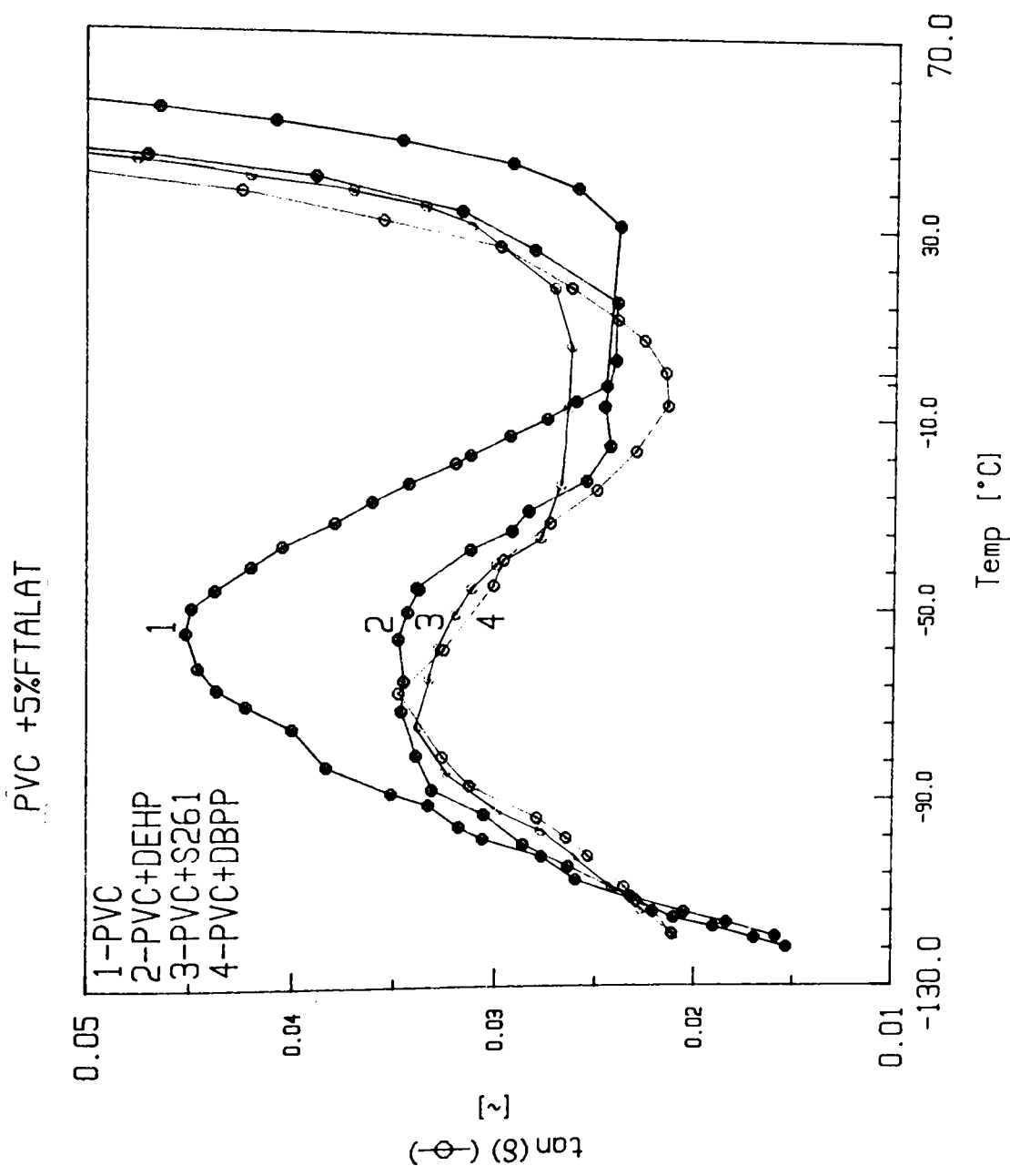


FIGURA 76. Variația valorii $\tan \delta$ cu temperatura în grupa ftalaților
(10% plastifiant)

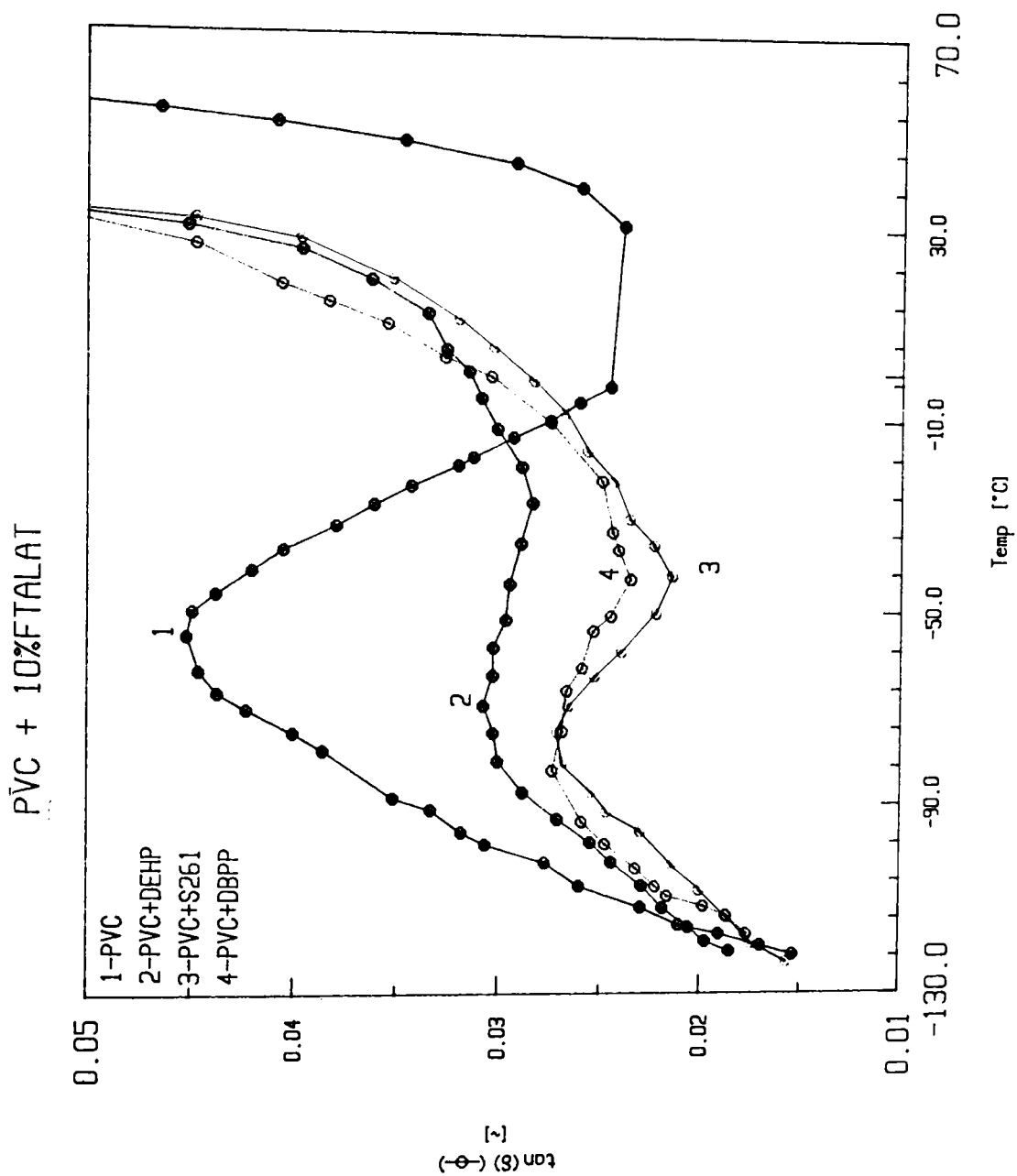


FIGURA 77. Variația valorii $\tan \delta$ cu temperatura în grupa ftalaților
(13,5% plastifiant)

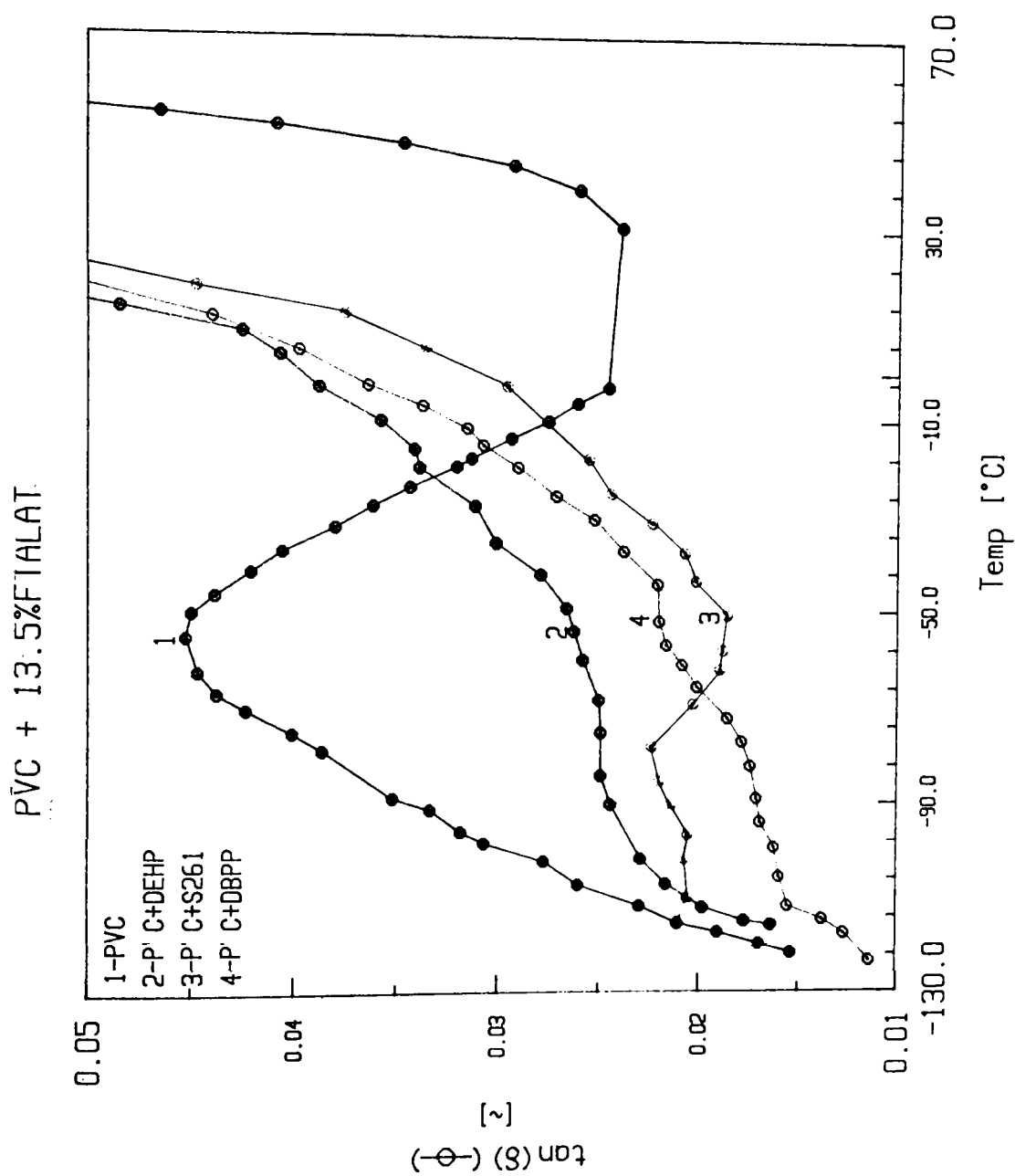


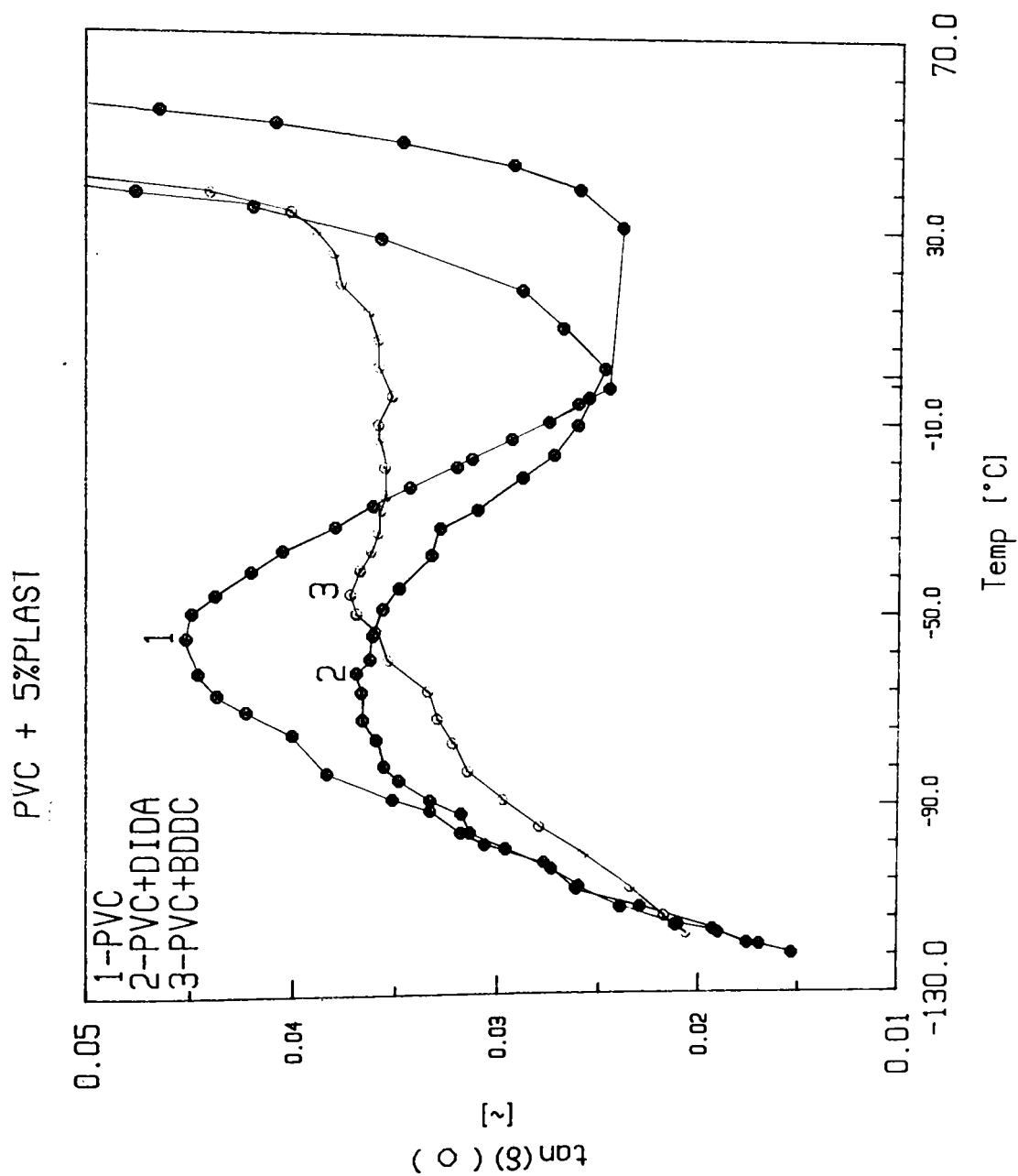
FIGURA 78. Variația valorii $\tan \delta$ cu temperatura în grupa diesterilor alifatici (5% plastifiant)

FIGURA 79. Variația valorii $\tan \delta$ cu temperatura în grupa diesterilor alifatici (10% plastifiant)

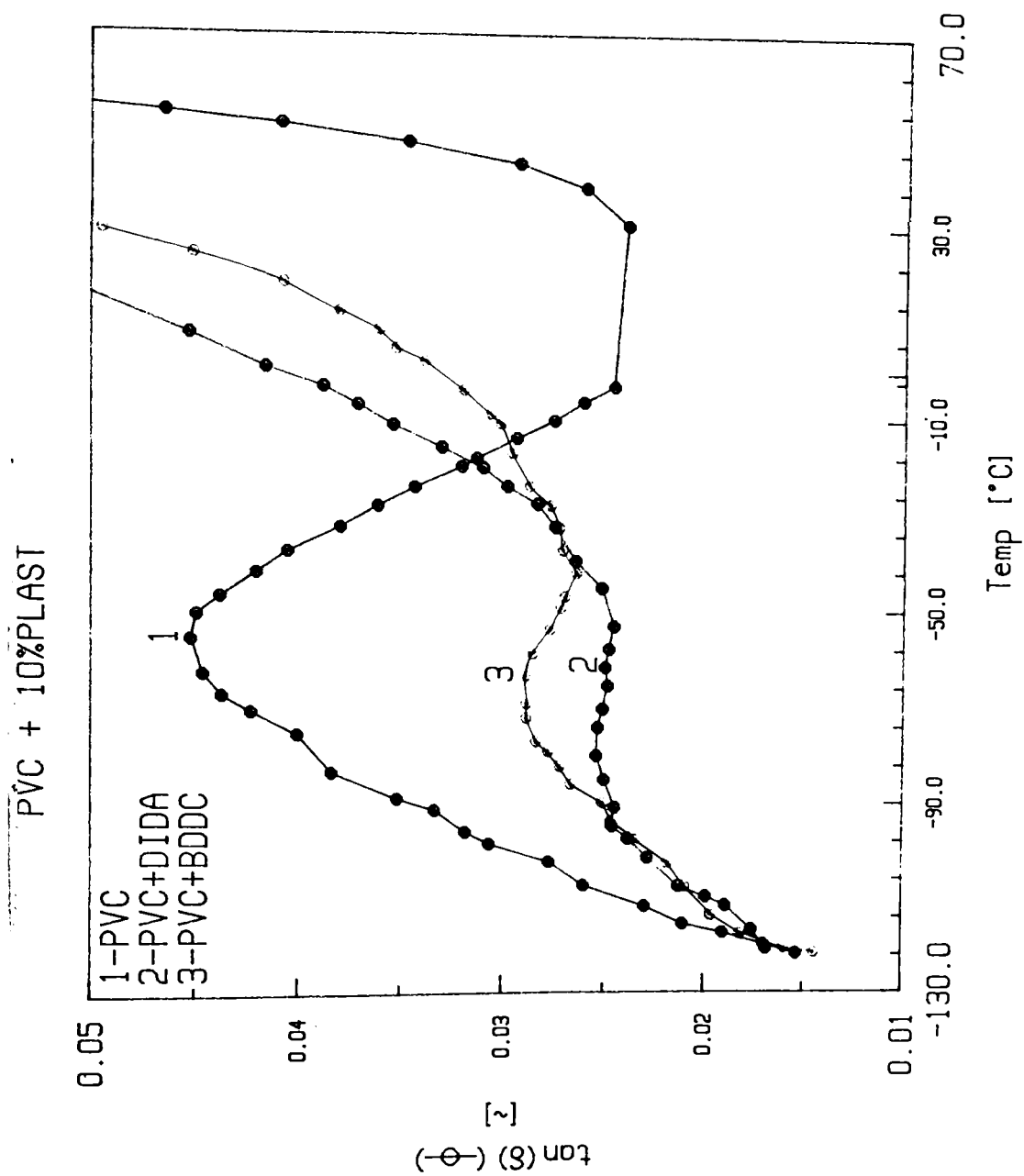


FIGURA 80. Variația valorii $\tan \delta$ cu temperatura în grupa diesterilor alifatici (13,5% plastifiant)

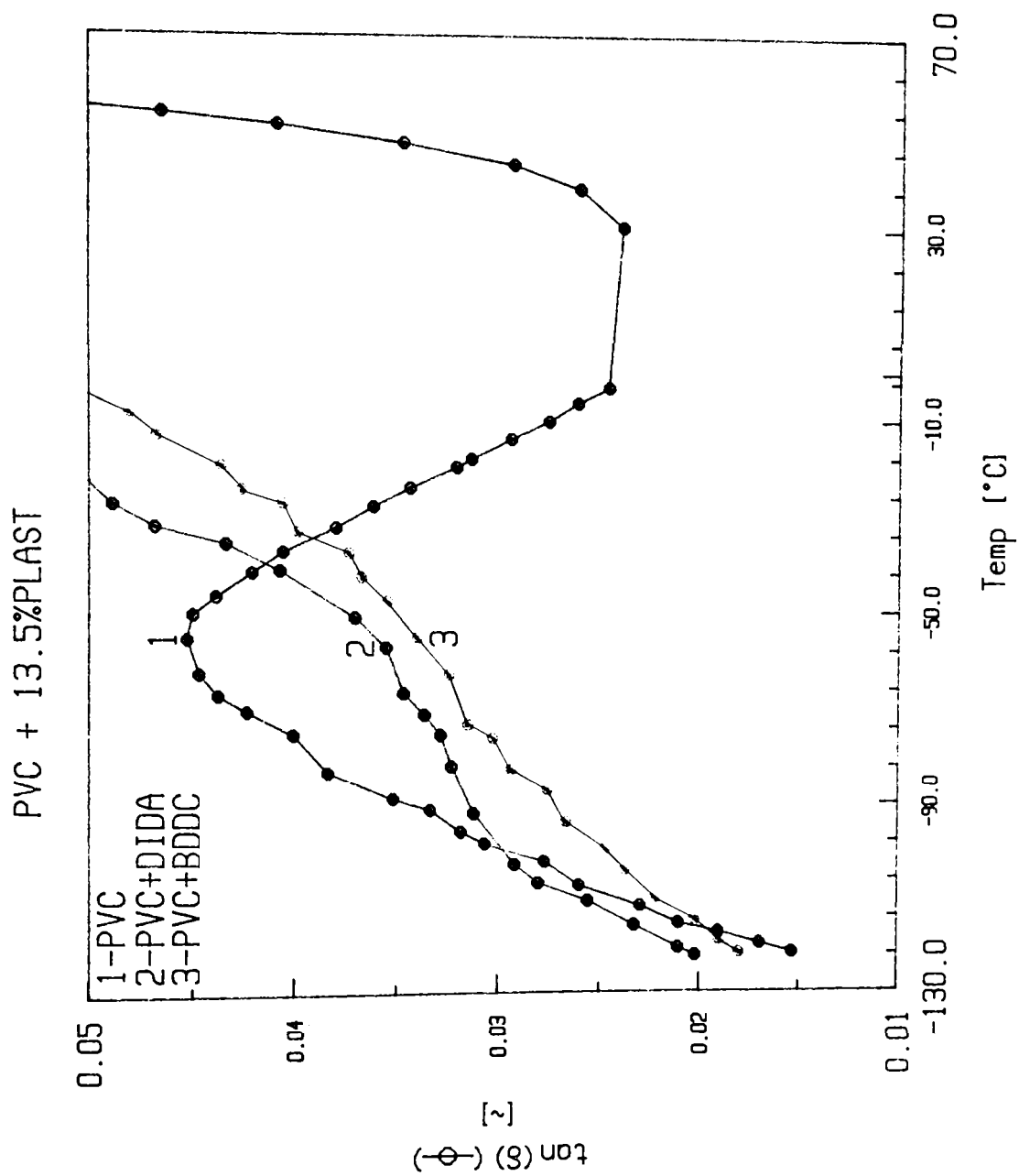


FIGURA 81. Variația valorii $\tan \delta$ cu temperatura în grupa dibenzoatilor
(5% plastifiant)

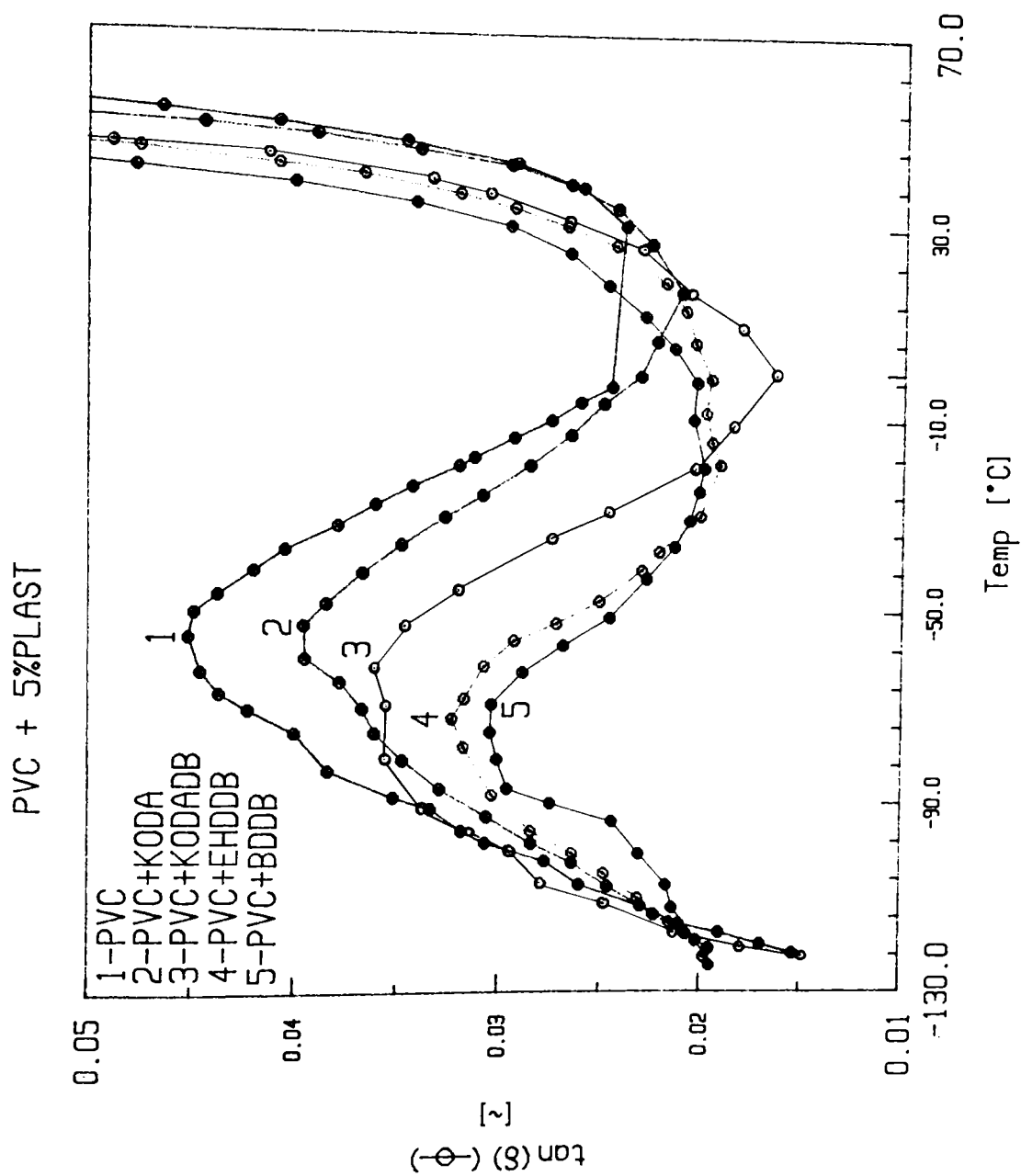


FIGURA 82. Variația valorii $\tan \delta$ cu temperatura în grupa dibenzoaților
(10% plastifiant)

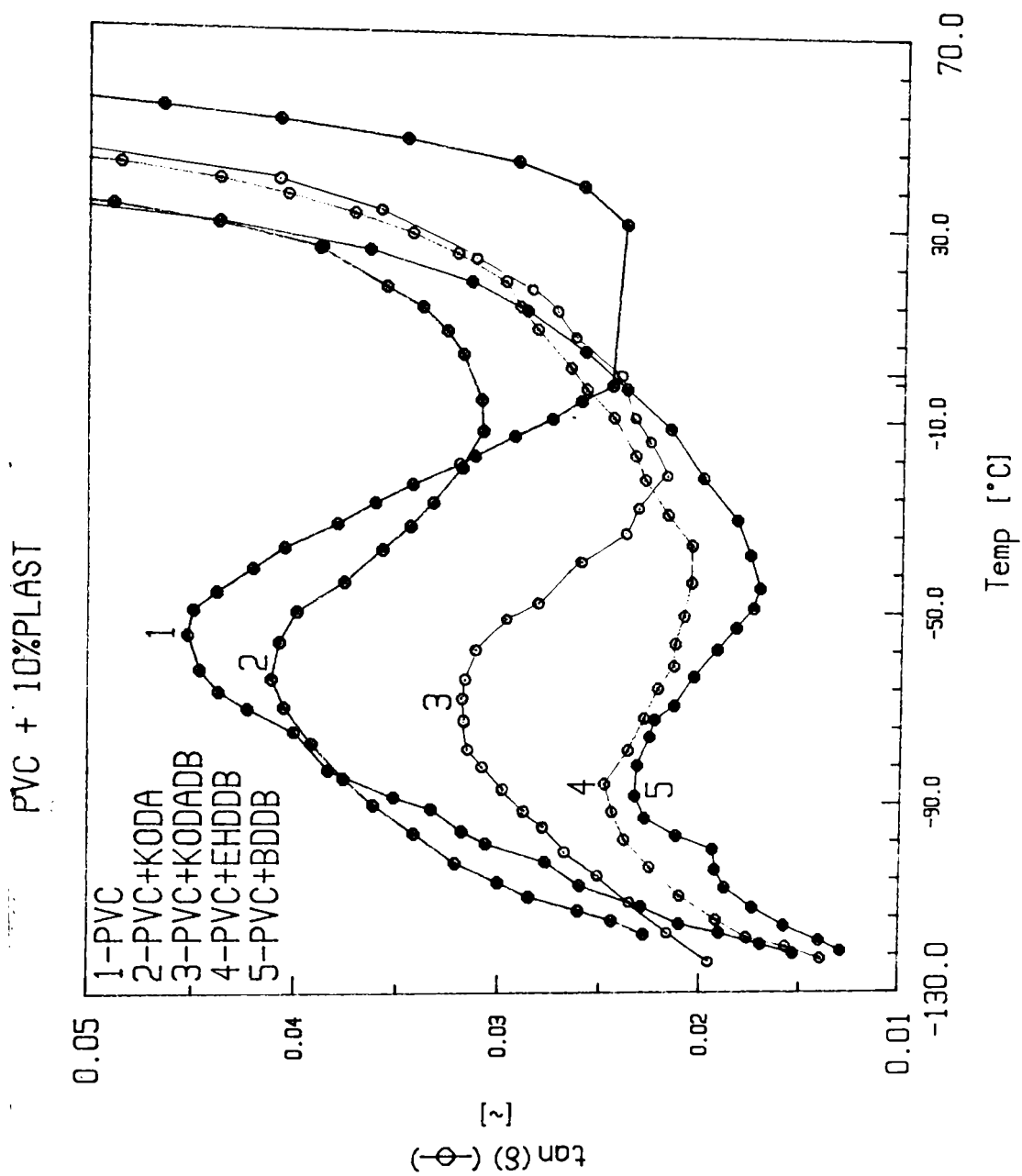
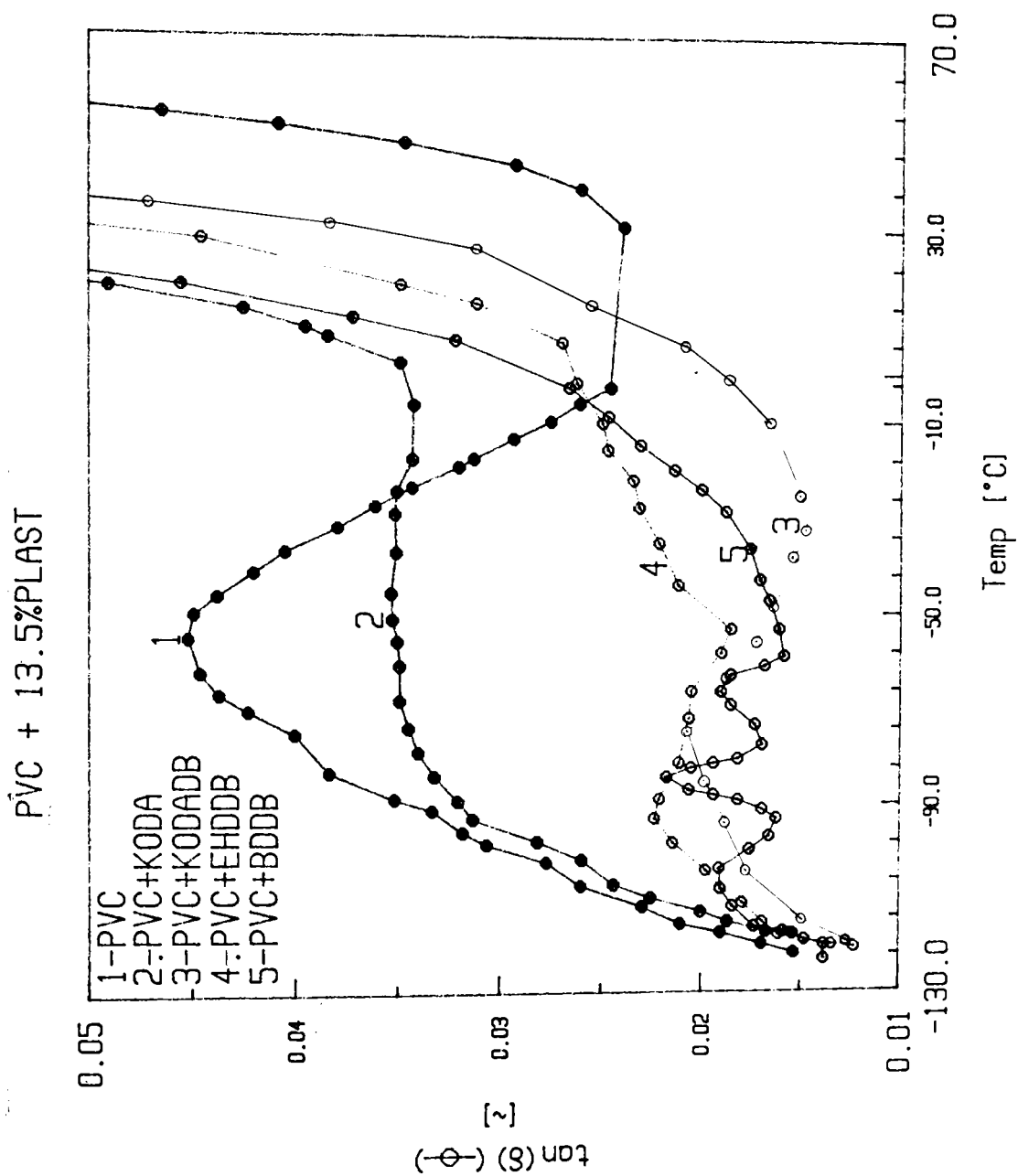


FIGURA 83. Variația valorii $\tan \delta$ cu temperatura în grupa dibenzoatilor (13,5% plastifiant)



V.3. DISCUTIA REZULTATELOR EXPERIMENTALE

Tranziția β a PVC pur se distinge ușor în figura 57. Tan δ înregistrează valoarea maximă de 0,0452 la temperatura de -55°C. Modulul de pierderi înregistrează maximum (1,52 x 10⁸Pa) la o temperatură ceva mai joasă: -66,5°C. Lățimea maximumului este de cca. 130°C.

Figurile 61-71 confirmă că plastifianții reduc intensitatea picului β și în același timp îl deplasează spre temperaturi mai scăzute. La o anumită concentrație a plastifiantului - dependentă de structura sa - picul β dispare. Modificările se produc în ramura sa dreaptă, probabil și datorită deplasării spre stânga a picului α .

O primă evaluare a eficienței plastifianților în procesele de antiplastifiere se poate face pe baza figurilor 61-71 și a tabelului 52, care cuprinde coordonatele picurilor β , lățimea tranzițiilor, precum și criteriile de compatibilitate și eficiența deja întâlnite (δ , TCS, Tg).

Cel mai eficient dintre toți plastifianții studiați pare a fi S 141 care suprimă tranziția β deja la un conținut de 10%. El este și cel mai compatibil cu PVC conform criteriului TCS, dar nu și conform criteriului δ . De asemenea, temperatura sa de vitrifiere nu este extremă în serie. Urmează un grup de cinci plastifianți care suprimă tranziția β la un conținut de 13,5%: DEHP, DBPP, DIDA, BDDC și KODA. Este vorba despre doi esteri ftalici și trei esteri alifatici, ale căror caracteristici de compatibilitate și eficiență sunt foarte diferite. Dealtfel, chiar în modul în care influențează tranziția β , cei cinci prezintă puține însușiri comune. În schimb, comparați separat după criteriul aromaticității, ei prezintă similitudini. Astfel, ftalații influențează aproape identic tranziția β : se observă o cvasiegalitate a intensității picurilor, temperaturilor tranzițiilor și lărgimii acestora. Aproape la fel se comportă DIDA și BDDC, care diferă ceva mai mult doar prin modul în care determină deplasarea picului β .

Ceilalți plastifianți: TEHTM, S 261, KODADB, EHDDB și BDDB sunt mai puțin eficienți în procesul de antiplastifiere. Ei nu suprimă tranziția β nici la un conținut de 13,5% în amestec. De asemenea, deplasează destul de puțin picul β și îl îngustează în mai mică măsură decât ceilalți. Cel mai puțin eficient dintre toți plastifianții studiați pare a fi TEHTM. Cu excepția lui, ceilalți sunt plastifianți foarte compatibili cu PVC. În schimb, toți sunt puțin eficienți potrivit criteriului Tg.

Rezultatele obținute confirmă păreri mai vechi conform cărora influența structurii plastifiantului asupra tranziției β este mult mai puțin pronunțată decât asupra tranziției α . În schimb, nu este confirmată global concepția potrivit căreia plastifianții eficienți în procesul de plastifiere sunt mai puțin eficienți la antiplastifiere /207/. Totodată sunt furnizate date asupra ineficienței trimelitaților și esterilor dibenzoici în procesul de plastifiere.

Mai consistentă și mai simplă este corelarea structurii plastifianților cu capacitatea de antiplastifiere în grupele prezentate în subcapitolul III.4.1. Discuția se face pe baza figurilor 72-83.

Grupa esterilor de clase diferite cuprinde S 141, DEHP, DIDA și TEHTM. Primul și ultimul membru al grupei sunt, așa cum s-a văzut mai sus, cel mai eficient și, respectiv, cel mai puțin eficient antiplastifiant.

TABELUL 52. Caracteristicile tranziției β

Nr. crt.	Plastifiant	Frație masică	Picul β			δ (cc/cal) ^{1/2}	TCS °C	T _g K
			tan $\delta \cdot 10^2$	T(°C)	ΔT (°C)			
1	DEHP	0,050	3,46	-65,5	105	8,95	117	188,30
		0,100	3,02	-75,5	60			
		0,135	-	-	-			
2	TEHTM	0,050	4,00	-61,0	120	8,84	138	197,50
		0,100	3,77	-65,5	95			
		0,135	2,88	-81,5	85			
3	S 141	0,050	3,46	-66,5	120	9,32	95	188,00
		0,100	-	-	-			
		0,135	-	-	-			
4	DIDA	0,050	3,66	-72,5	100	8,08	156	176,26
		0,100	2,54	-80,0	40			
		0,135	-	-	-			
5	BDDC	0,050	3,72	-46,0	100	8,48	129	196,66
		0,100	2,89	-69,0	50			
		0,135	-	-	-			
6	S 261	0,050	3,33	-65,0	100	9,57	108	206,73
		0,100	2,71	-75,0	65			
		0,135	2,23	-78,5	40			
7	DBPP	0,050	3,48	-68,0	115	9,35	122	183,16
		0,100	2,66	-78,0	50			
		0,135	-	-	-			
8	KODA	0,050	3,96	-60,0	140	8,14	138	172,56
		0,100	4,11	-64,5	120			
		0,135	-	-	-			
9	KODADB	0,050	3,61	-62,0	125	9,34	100	228,66
		0,100	3,19	-68,0	100			
		0,135	2,07	-75,0	85			
10	EHDDB	0,050	3,24	-72,5	100	9,51	108	223,66
		0,100	2,48	-86,0	80			
		0,135	2,23	-93,0	70			
11	BDDB	0,050	3,05	-75,5	100	10,01	97	219,16
		0,100	2,33	-88,5	70			
		0,135	2,17	-84,5	60			
12	PVC	0,000	4,52	-55,0	150	9,88	-	355,70

Departajarea este însă dificilă între DEHP și DIDA. Conform figurilor 72 și 73 și tabelului 52, DEHP este mai eficient la concentrația de 5%, iar DEHA la cea de 10%. În ambele cazuri însă, DIDA determină îngustarea mai pronunțată a intervalului termic pe care se produce tranziția. În ipoteza atribuirii tranziției β mișcării unor segmente scurte (dar inegale) ale lanțului macromolecular, urmează că DIDA împiedică mai eficient decât DEHP mișcarea segmentelor scurte și lungi. De asemenea, deoarece maximul tranziției β este deplasat spre temperaturi mai joase în cazul DIDA, înseamnă că segmentele de lanț care-și păstrează mobilitatea sunt mai scurte în cazul DIDA decât în cazul DEHP. Această ipoteză nu este justificată de distanța cvasiegală dintre grupele carbonil-esterice. Conform unor structuri spațiale ale moleculelor de DEHP și respectiv di-2-etilhexil-adipat (DEHA) optimizate prin programul Cerius^{1,6} (vezi figurile 84, 85), distanța dintre atomii de carbon ai grupelor carbonil-esterice este de 3,025Å și respectiv 3,216Å, iar cea dintre atomii de oxigen dublu legați de 2,837Å și respectiv 3,036Å. Ceva mai mare este diferența între grupele metilice terminale ale catenelor alifatiche: 9,896Å (DEHP) respectiv 10,76Å (DEHA). Deosebirea de comportament este probabil cauzată de nucleul aromatic din molecula DEHP, mai voluminos și mai rigid decât catena alifatică liniară dintre cele două grupe carbonil-esterice din molecula DIDA. Conform unei ipoteze mai vechi, nucleul aromatic se orientează paralel cu lanțul macromolecular /159/. Caracterul mai eficient ca antiplastifiant al DIDA este susținut și de valorile parametrilor ecuației Brekner-Schneider, conform cărora, la concentrații mici de plastifiant, DIDA interacționează mai intens cu PVC. Așa după cum s-a mai arătat, datele noastre confirmă părerea lui Bertillon /278/, dar nu sunt în contradicție cu rezultatele lui Kinjo /207/. Dealtfel, nici eficiența foarte slabă ca antiplastifiant a TEHTM nu confirmă teoria lui Kinjo. În schimb, eficacitatea S 141 este în consens cu aceasta.

Doi membri ai grupeii ftalaților - DEHP și DBPP - au fost deja comparați. Cel de-al treilea reprezentant al grupeii a fost inițial încadrat în seria plastifiantilor cu efect redus de antiplastifiere, datorită nesuprimării complete a tranziției β la concentrația de 15%. Examinarea atentă a figurilor 75-77 poate clarifica situația. La un conținut de 5% plastifiant în amestec, cei trei plastifianți aplatizează identic picul, iar largimea tranziției scade în ordinea DEHP>S 261>DBPP. La 10% plastifiant, S 261 prezintă tranziția cea mai îngustă și mai aplatizată, dar, în același timp, și maximul cel mai bine conturat. DEHP și DBPP prezintă tranziții mai largi, dar a căror ramură dreaptă este mult mai ridicată datorită apropierei tranziției α . La 13,5%, DEHP și DBPP nu mai prezintă maxime tan δ , ci doar umeri la baza tranziției α , pe când S 261 prezintă încă un pic îngust și mic dar totuși vizibil. Aceste aspecte pledează pentru ipoteza că în unele cazuri suprimarea tranziției β apare ca urmare a suprapunerii tranziției α . La plastifiianții mai eficienți - cu Tg mai mic - fenomenul poate avea loc mai devreme decât la cei mai puțin eficienți.

Global, rezultatele prezentate confirmă ipoteza conform căreia tranziția β se produce datorită unor mișcări cooperative de-a lungul lanțului /216/. Aceste mișcări sunt suprimate de către moleculele de plastifiant localizate de-a lungul lanțului. Dacă se admite că mișcarea care se propagă este aceea de arbore cotit, eficiența împiedicării este maximă atunci când moleculele de plastifiant sunt suficient de mobile pentru a se fixa în lungul lanțului și au dimensiuni egale cu volumul necesar efectuării mișcării. Plastifiianții care au dovedit o bună capacitate de antiplastifiere au molecule mobile - toți au temperaturi de vitrifiere scăzute - și au dimensiuni

comparabile. Faptul că nucleul benzenic se poate dispune paralel cu lanțul face ca diferența de volum între ftalații de alchil și diesterii alifatici să fie nesemnificativă.

De asemenea, în cazul S 141 se pare că este deosebit de avantajoasă dispunerea moleculelor benzenice pe două ramuri diferite ale moleculei. Dimpotrivă, plastifianții cu slabe proprietăți de antiplastifiere au temperaturi de vitrifiere ridicate, deci mobilitate moleculară redusă și molecule voluminoase. Ei difuzează greu de-a lungul lanțului, stabilindu-se mai mult în zona capetelor de lanț, unde există un volum liber mai mare. Astfel ei nu împiedică mișcarea cooperativă a lanțului. Din această categorie fac parte TEHTM și dibenzoații. TEHTM datorită celor trei grupe esterice se fixează probabil la lanțuri diferite și funcționează probabil ca o încrucișare care nu împiedică mișcarea cooperativă a lanțului. În dibenzoați prezența celor două nuclee benzenice pare a fi responsabilă pentru imobilitate.

FIGURA 84. Modelarea computerizată a moleculei de DEHP

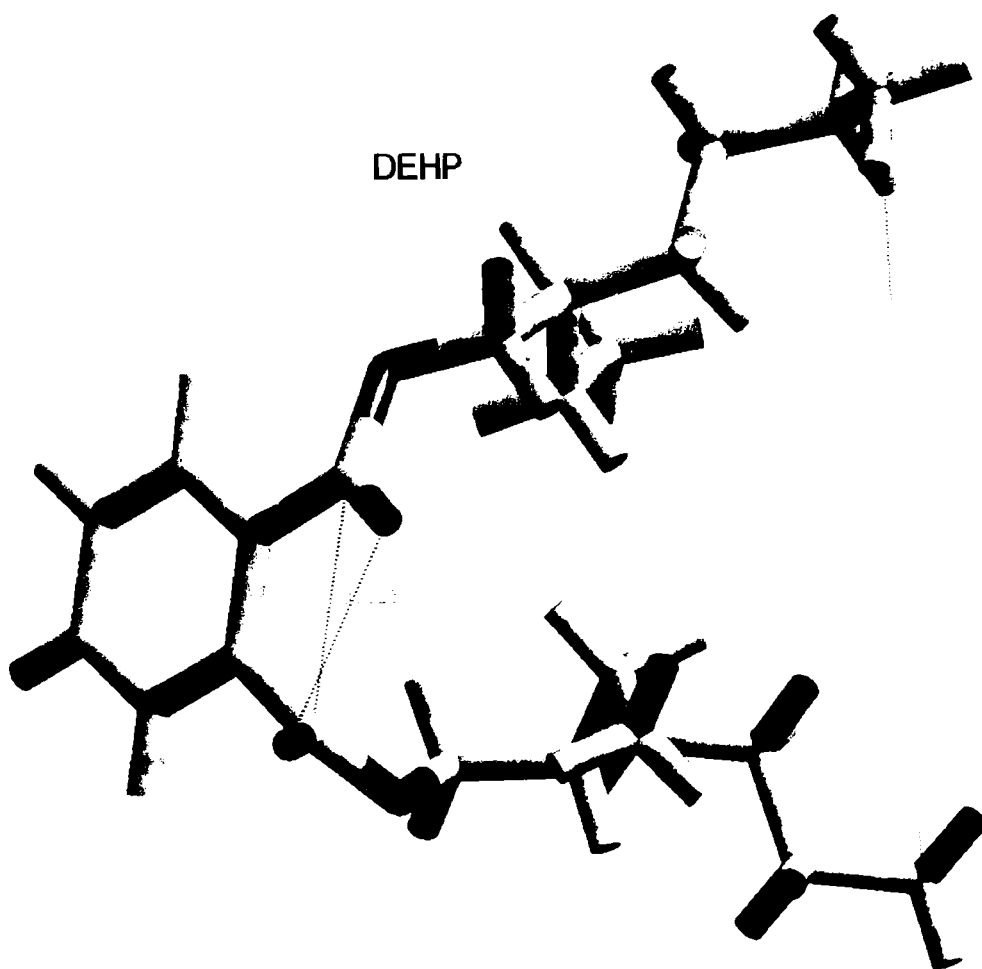
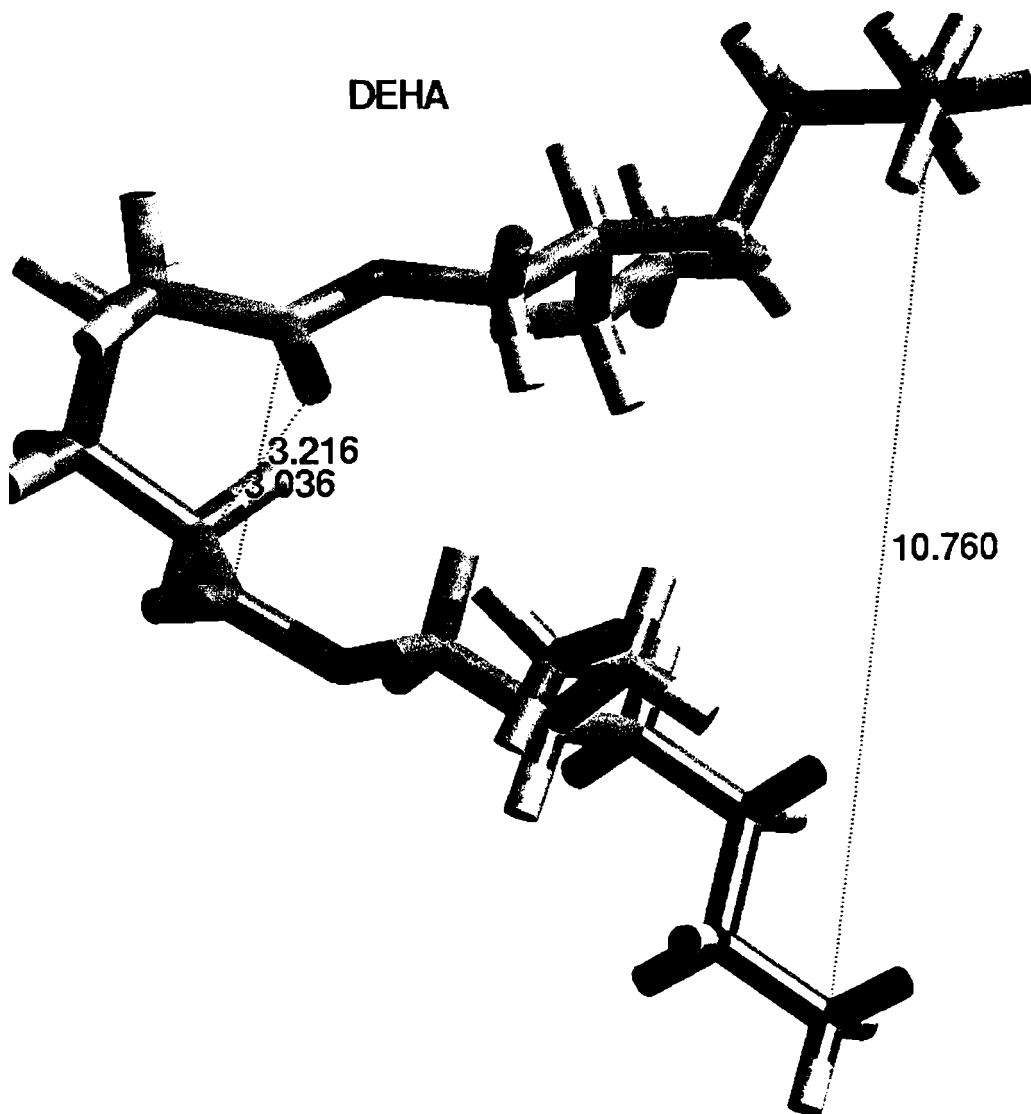


FIGURA 85. Modelarea computerizată a moleculei de DEHA



V.4. CONCLUZII

1. Studiul efectuat confirmă faptul că plastifianții reduc în intensitate tranziția β și o deplasează spre temperaturi mai joase. La o concentrație specifică plastifiantului tranziția β dispăre. Modificările se produc în ramura dreaptă a maximului, sub influența tranziției α care se deplasează de asemenea spre temperaturi mai joase, dar cu o viteză mai mare.

2. Sesizarea momentului dispariției picului β este dificilă la plastifianții alifatici, care au temperaturi de vitrifiere joase, deci eficiență mare. Aici picul β se transformă într-un umăr la baza picului α . Pe măsură ce temperatura de vitrifiere a plastifiantului crește, deplasarea picului spre temperaturi mai joase este mai lentă și este mai ușor de observat dispariția picului β cu toate elementele sale - aplatizare, deplasare spre temperaturi mai joase, reducerea intervalului termic al tranziției.

3. Aspectul dispariției picului β nu determină deosebiri mari de eficiență (ca antiplastifianți) între plastifianții cu structuri diferite. Astfel, DIDA pare la fel de eficient ca și DEHP și mult mai eficient ca și TEHTM; KODA pare mai eficient decât benzoații.

Asocierea dispariției picului β cu localizarea sa față de ramura stângă a picului α permite diferențieri mai clare. Astfel, în grupele de plastifianți studiate capacitatea de antiplastifiere scade în ordinea /308/:

- clase de esteri: S 141>DEHP>DIDA>TEHTM
- ftalați: DEHP>DBPP>S 261
- esteri alifatici: DIDA>BDDC
- diesteri ai 1,3-diolilor ramificați: KODA>EHDDDB>BDDDB>KODADB

4. Teoria corespondenței inverse între capacitatea de antiplastifiere și eficiența ca plastifiant a fost confirmată doar parțial. Ea s-a dovedit valabilă în seria S 141 - ftalați de alchil - diesteri alifatici. În schimb, TEHTM și esterii dibenzoici ai 1,3-diolilor ramificați sunt ineficienți în ambele procese /308/.

5. Rezultatele obținute susțin ipoteza originii unei mișcări cooperative de arbore cotit de-a lungul lanțului de polimer pentru tranziția β . Plastifianții cu mobilitate moleculară ridicată și dimensiuni adecvate se plasează de-a lungul lanțului, ocupând spațiile în care se produce mișcarea de arbore cotit.

CAPITOLUL VI. CONCLUZII FINALE

A fost caracterizată interacțiunea PVC-plastifiant prin studiul tranzițiilor α și β ale PVC plastifiat. Ca și metode experimentale au fost utilizate calorimetria diferențială de baleiaj (DSC) - pentru tranziția α - respectiv analiza termică dinamic-mecanică pentru tranziția β . Dependențele $T_g = f(\text{compoziția amestecului PVC-plastifiant})$ au fost prelucrate cu ajutorul ecuației Brekner-Schneider. Discontinuitatea sesizată în dependențele $T_g = f(\text{compoziție})$ ale tuturor plastifianților utilizați a fost regăsită și în variațiile unor proprietăți fizico-mecanice cu compoziția (duritatea Shore, modulul de elasticitate, alungirea la rupere, rezistența la întindere).

Dependențele $T_g = f(\text{compoziție})$ determinate experimental prin DSC și prelucrate cu ecuația Brekner-Schneider au permis stabilirea următoarelor concluzii:

1. Dependențele $T_g = f(\text{compoziție})$ ale tuturor plastifianților studiați prezintă o discontinuitate caracteristică: cusp-ul. Acesta apare la o fracție masică a plastifiantului în amestec de 0,2 - 0,4, sugerând schimbarea - la o concentrație critică a plastifiantului - a funcției după care variază temperatura de vitrifiere a amestecului cu compoziția amestecului.

2. Frația masică a plastifiantului la cusp este cu atât mai mică cu cât temperatura sa de vitrifiere este mai scăzută. Numărul de meri de PVC care revin unei molecule de plastifiant la compoziția corespunzătoare cusp-ului variază analog cu temperatura de vitrifiere a plastifiantului. S-a dedus astfel un nou criteriu de eficiență al plastifianților: un plastifiant este cu atât mai eficient cu cât determină apariția cusp-ului la o concentrație mai scăzută. Criteriul nu se restrânge doar la variațiile $T_g = f(\text{compoziție})$, ci este aplicabil și variațiilor unor proprietăți fizico-mecanice ale PVC plastifiat cu compoziția.

3. Ecuația Brekner-Schneider aplicată separat pe domeniile de concentrație ($P_{\text{pur}}-w_{2c}$) respectiv ($w_{2c}-P_{\text{pur}}$) corelează foarte bine datele experimentale. Cusp-ul analitic format de intersecția curbilor Brekner-Schneider se află în toate cazurile foarte aproape de cusp-ul experimental. Din acest punct de vedere ecuația Brekner-Schneider înregistrează o capacitate de corelare similară cu a modelelor Righetti, și mult superioară celorlalte modele cunoscute.

4. Ecuația Brekner-Schneider este superioară modelelor Righetti prin faptul că ea constituie un nou criteriu de comparație și ordonare a plastifianților. Utilizând ca și date primare de calcul dependențele $T_g = f(\text{compoziție})$ - ca și modelele Righetti /151-153/ - ecuația Brekner-Schneider cuantifică interacțiunea PVC-plastifiant, energetic prin constanta K_1 , și entropic, prin constanta K_2 . Valorile celor două constante sunt specifice plastifiantului. Prin ele se confirmă rolul important al plastifiantului în interacțiunea cu PVC. Implicit este subliniat caracterul decisiv al structurii plastifiantului. Modelul permite diferențierea plastifianților cu structuri diferite (diesteri alifatici, diesteri ftalici, fosfați de alchil-aril, trimelitați), cât și a celor cu deosebiri structurale mai puțin pronunțate (diverși diesteri alifatici, diverși ftalați, diverși dibenzoați).

5. Prezența cusp-ului sugerează modificarea interacțiunii PVC-plastifiant /286/. Ipoteza este susținută de modificarea valorilor constantelor K_1 și K_2 pe cele două domenii de concentrație luate în discuție. Constantele au valori mai mari (mai pozitive) pe domeniul ($PVC_{pur} - w_{2c}$). Aceste valori indică pe de o parte că, energetic, heterointerațiunea PVC-plastifiant este comparabilă cu homointerațiunea PVC-PVC, iar pe de altă parte că moleculele de plastifiant asistă, ca și vecin, în mod egal, heterocontactele și homocontactele. Confirmând date mai vechi /278/ sau foarte recente /86/, diesterii alifatici demonstrează o heterointerațiune mai puternică decât esterii polari (ftalați, fosfați, benzoați), deși sunt considerați mai puțin compatibili cu PVC decât aceștia din urmă. În schimb, în domeniul ($w_{2c} - P_{pur}$) valorile constantelor devin mai negative, ilustrând homointerațiunea plastifiant-plastifiant și sugerând separarea de fază. Efectul este mai pronunțat la diesterii alifatici. Intensitatea sa scade cu creșterea polarității plastifiantilor. Este interesant de remarcat că și variațiile constantelor se reduc cu creșterea polarității, deci a compatibilității, sugerând de asemenea că separarea de fază care survine prin creșterea concentrației plastifiantului este mai intensă la plastifiantii nepolari (DIDA, BDDC, KODA, DBPP) decât la cei polari (S 141, DEHP, S 261, TEHTM, dibenzoați).

6. Criteriile uzuale de compatibilitate (δ și TCS) se corelează foarte bine cu variațiile constantelor K_1 și K_2 atât în cazul esterilor de clase diferite cât și în seriile asemănătoare structural. În schimb corelarea cu valorile constantelor este bună doar în cazul seriilor asemănătoare structural - seria ftalaților, seria dibenzoaților, seria diesterilor alifatici.

7. În cazul plastifiantilor uzuali (DIDA, S 141, TEHTM, ftalați), rezultatele obținute confirmă datele de literatură. În schimb, în cazul BDDC, KODA și al dibenzoaților s-au obținut rezultate inedite care își așteaptă confirmarea /306/.

8. Cusp-ul a fost pus în evidență și în variațiile unor proprietăți fizico-mecanice ale amestecurilor PVC-plastifiant cu compoziția. Aici el apare fie ca o discontinuitate a variației, fie ca o inflexiune. Indiferent de modul de prezentare, importantă este prezența sa, care confirmă ipoteza modificării interacțiunii PVC-plastifiant cu compoziția /305/.

9. Experimentele de analiză termică dinamic-mecanică (DMA) au confirmat suprimarea tranziției β a PVC de către cantități reduse de plastifiant (0 - 13,5%). Fenomenul este mult mai puțin specific decât influența plastifiantilor asupra tranziției α a PVC, totuși sunt posibile unele departajări. Prezenta lucrare confirmă parțial ipoteza corespondenței inverse între capacitatea de antiplastifiere și eficiența ca și plastifiant /207/. Ipoteza este valabilă în seria S 141 - ftalați - diesteri alifatici. Ordonarea a fost realizată ținând cont și de efectul de deplasare spre temperaturi mai scăzute a tranziției α , mai pronunțat la diesterii alifatici. În schimb TEHTM și esterii dibenzoici ai 1,3-dioliilor ramificați sunt ineficienți în ambele procese /306/.

Metoda experimentală utilizată este compatibilă cu una din ipotezele suprimării tranziției β prin împiedicarea de către plastifiant a mișcărilor unor segmente scurte de lanț. Similitudinea configurațională (distanțe cvasi-egale între grupele carbonil-esterice, orientarea similară a catenelor alifactice provenite din

molecula alcoolului 2-etilhexilic) și de comportament (eficiență comparabilă în suprimarea tranziției β) a doi plastifianți cu structuri și polarități diferite - DEHP și DEHA - pledează pentru mișcările cooperative de tip arbore cotit ale lanțului macromolecular ca și cauză a tranziției β , respectiv pentru împiedicarea acestor mișcări de către plastifiant ca și cauză a suprimării tranziției β /216/. În același context, deplasarea tranziției β spre temperaturi mai scăzute, îngustarea intervalului termic în care ea se produce și scăderea intensității ei - fenomene anterioare dispariției - au fost atribuite reducerii lungimii segmentelor de lanț pe care se produc mișcările cooperative odată cu creșterea concentrației plastifiantului.

10. Rezultatele studiului tranzițiilor α și β ale PVC plastifiat au permis imaginarea unui mecanism simplu de interacțiune PVC-plastifiant, în care structura plastifiantului joacă un rol primordial iar compoziția la cusp are o semnificație precisă.

PVC pur se prezintă ca un gel tridimensional. Cristalitele și încrucișările de lanțuri funcționează ca niște punți de legătură în matricea amorfă, afânată și mai puțin densă. La adăugarea de cantități crescătoare de plastifiant acesta pătrunde în zonele amorfă și se fixează prin legături dipol-dipol de lanțurile macromoleculare. Distribuția plastifiantului în matricea amorfă este uniformă. Separarea de fază este puțin probabilă. Această etapă a repartizării plastifiantului în PVC se termină când se atinge compoziția cusp-ului. Concentrația plastifiantului la cusp depinde de structura sa. Plastifianții nepolari, deci mai eficienți dar mai puțin compatibili cu PVC, cu molecule foarte mobile de tipul diesterilor alifatici, ocupă rapid matricea amorfă. Concentrația lor la cusp este redusă (25-30%). Pe măsură ce compatibilitatea PVC-plastifiant crește, cantitatea de plastifiant pe care o înglobează matricea amorfă crește. Este cazul plastifianților alifatic-aromatici la care polarizabilitatea nucleului aromatic determină creșterea capacității de solvatare a lanțurilor: S 141, DEHP, DNOP. Sunt solvate inclusiv primele încrucișări de lanțuri. Concentrația plastifiantului la cusp se situează între 30-35%. La plastifianții cu caracter înalt aromatic foarte compatibili (S 261, dibenzoatii) cusp-ul apare la o concentrație mai mare (35-40%). Până la atingerea compoziției cusp-ului, amestecul PVC-plastifiant poate fi omogen dacă se ia în considerare probabilitatea redusă a separării de fază, respectiv cu o heterogenitate crescătoare, matricea amorfă saturată cu plastifiant conținând zone de PVC pur - cristalitele și încrucișările de lanțuri nesolvate.

Adăugarea unor noi cantități de plastifiant generează două procese antagoniste. Plastifianții puțin compatibili se vor aglomera în matricea amorfă provocând separarea de fază, și mult mai târziu - la o concentrație de aprox. 60% conform /84/ - vor solvata încrucișările de lanțuri și cristalitele mai mici. În acest domeniu de concentrație tranzițiile vitroase decurg într-un domeniu termic maxim, iar maximele spectrelor de relaxare dinamic-mecanică sunt de asemenea largi și aplatizate /287/. La plastifianții compatibili solvatarea cristalitelor și încrucișărilor începe la o concentrație de 40% și decurge paralel cu separarea de fază care de aceea nu pare foarte intensă /84/. Lărgimea tranziției vitroase din spectrele DSC și DMA confirmă acest lucru. Deși zonele de PVC pur - cristalite nesolvate - se reduc, heterogenitatea amestecului, cauzată de separarea de fază, crește.

BIBLIOGRAFIE

1. "Handbook of PVC Formulating", Wickson, E.J., Ed., Wiley, New York, 1993
2. Kyrides, L.P., "Octyl Alcohol Esters", U.S. Pat. 1923938/1929
3. Paul, D., "Plasticizers", "Alpha Olefins Applications Handbook", ch. 5, G.R. Lappin and J.D. Sawyer, Eds., Marcel Decker, Inc., 1989
4. Foakes, E.H., "Plasticizers, Stabilizers and other Additives in Development in PVC Technology", London, Applied Sci. Publishers, 1973
5. Thinius, K., "Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher", Leipzig, VEB, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1963
6. Darby, J.R., Sears, J.K., "Plasticizers", "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 10, N.M. Bikales, Ed., Wiley, New York, 1969
7. Darby, J.R., Sears, J.K., "Chemistry and Technology of Plasticizers", J.K. Craver and R.W. Tess, Eds., Washington, DC, 1975
8. Leilich, K., *Kolloid-Z.*, 1942, 99, 107
9. Coseriu, C., Liebermann, Gh., Dan, L., Pappe, R., *Mat. Plast.*, 1972, 9(8), 440
10. Görnitz, E., Schultz, E., Zecha, H., *Acta Polym.*, 1986, 37(4), 232
11. Zecha, H., Görnitz, E., Wulf, K., Wolf, H.J., *Acta Polym.*, 1985, 36(2), 114
12. Crose, G.P., Glatti, F., Rippa, R., Vidotto, G., *J. Vinyl Tech.*, 1985, 7(4), 172
13. Lützel, G., *Kunststoffe*, 1987, 77(10), 1088
14. Drag, J., Mikula, J., Barsa, M., Brevet Czech. 242575/1985
15. Manovicu, I., Vilics, T., "Zilele Academice Timişene", Timişoara, Mai, 1992
16. Ehlers, F., Goldstein, K.R., *Kolloid-Z.*, 1950, 118, 137
17. Hartmann, A., Glander, F., *Kolloid-Z.*, 1954, 137, 79
18. Hartmann, A., *Kolloid-Z.*, 1955, 142, 123
19. Boyer, R.F., Spencer, R.S., *J. Polymer Sci.*, 1947, 2, 157
20. Boyer, R.F., *J. Appl. Physics*, 1949, 20, 540
21. Ubbelohde, L., "Zur Viskosimetrie", Leipzig, 1944
22. Beck, G., *Kunststoffe*, 1954, 44, 79
23. Leuchs, O., *Kunststoffe*, 1956, 46, 547
24. Veersen, G.I. van, Meulenburch, A.J., *Britisch Plastics*, 1965, 7, 442
25. Veersen, G.I. van, Meulenburch, A.J., *Proc. of SPE 3C-th Ann. Tech. Conf., Part 1, Tech. Papers*, May 1972, 314
27. Manovicu, V., Manovicu, I., Coseriu, C., Secosan, E., Olaru, L., Oprea, A., *Bul. St. Tehn. Inst. Politeh. Timisoara, Seria Chimie*, 1981, 26(40), 47
26. Manovicu, I., Manovicu, V., Ciopor, R., Secosan, E., *Bul. St. Tehn. Inst. Politeh. Timisoara, Seria Chimie*, 1978, 23(37), 25
28. Manovicu, V., Manovicu, I., Coseriu, C., *Bul. St. Tehn. Inst. Politeh. Timisoara, Seria Chimie*, 1982, 27(41), 47
29. Manovicu, V., Nuțiu, M., *Bul. St. Tehn. Inst. Politeh. Timisoara, Seria Chimie*, 1979, 24(38), 44
30. Hildebrand, J.H., Scott, R.L., "The Solubility of Non-Electrolytes", Reinhold, New York, 1950, 97
31. Gee, G., "A General Discussion on Swelling and Shrinking", The Faraday Society, London, 1946, 33
32. Mangaraaj, D., *Makromol. Chem.*, 1963, 65, 39
33. Blanks, R.F., Prausnitz, J.M., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1964, 3(1), 1

34. Hansen, C.M., *J. Paint Technol.*, 1967, 39, 104
35. Flory, P.J., Garrett, R.R., Newman, S., Mandelkern, L., *J. Polymer Sci.*, 1954, 12, 97
36. Anagnostopoulos, C.E., Coran, A.Y., *J. Polymer Sci.*, 1962, 57, 1
37. Anagnostopoulos, C.E., Coran, A.Y., Gamrath, H.R., *Mod. Plast.*, 1965, 141
38. Darby, J.R., Touchette, N.W., Sears, J.K., *Polym. Eng. Sci.*, 1967, 7, 295
39. Sommer, W., *Kolloid-Z.*, 1959, 167, 124
40. Franck, A., *Chemiker Z.*, 1973, 97, 188
41. Tiemblo, P., Martinez, G., Millan, J., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1995, 1, 29
42. Millan, J., Martinez, G., Jimeno, M.L., *Eur. Polym. J.*, 1991, 27, 443
43. Martinez, G., Guarrotxena, N., Gomez-Elvira, G.M., Millan, J., *J. Polym. Bull.*, 1992, 28, 427
44. Guarrotxena, N., Martinez, G., Gomez-Elvira, J.M., Millan, J., *J. Polym. Bull.*, 1993, 29, 685
45. Gezovich, D.M., Geil, P.H., *Int. J. Polym. Mater.*, 1971, 1, 3
46. Singleton, C.J., Stephenson, T., Isner, J., Geil, P.H., Collins, E.A., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, 1975, B11, 251
47. Geil, P.H., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, 1977, B14, 171
48. Knappe, W., Schultz, A., *Kunststoffe*, 1951, 41(10), 321
49. Donth, E., „Glasübergang“, Berlin, Akademie Verlag, 1981
50. Paul, W., Binder, K., Batoulis, G., Pittel, B., Sommer, K.H., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1993, 65, 1
51. Wetton, R.E., „Developments in Polymer Characterisation“, J.W. Dawkins, Ed., Elsevier Applied Science, London, 1986
52. Nass, L.I., Heiberger, C.A., „Encyclopedia of PVC“ 2nd ed., Marcel Dekker, Ed., New York, 1985,
53. Berens, H., Gribel, G., Meinel, L., Watter, K., *Plaste Kautsch.*, 1975, 22, 414
54. Robinson, D.E., Bower, D., Allsop, H.A., Zichy, V., *Polymer*, 1978, 19, 1225
55. Zecha, H., Zenke, J., Purz, H.-J., Bischof, C., *Angew. Macromol. Chem.*, 1982, 104, 169
56. Ballard, D.G.H., Burgess, A.N., Dekonink, J.M., Roberts, E.A., *Polymer*, 1987, 28, 3
57. Mammi, M., Nardi, V., *Nature*, 1963, 199, 247
58. Lebedev, V.P., Okladov, N.A., Shlykova, M.N., *Polym. Sci. USSR*, 1967, 9, 553
59. Gouinlock, E.V., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1975, 13, 971
60. Summers, J.W., *J. Vinyl Technol.*, 1981, 3, 107
61. Wenig, W., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1978, 16, 1635
62. Natta, G., Corradini, P., *J. Polym. Sci.*, 1956, 20, 251
63. Bort, D.N., Zegelman, V.I., Kargin, V.A., *Polym. Sci. USSR*, 1968, 109, 1498
64. Goldstein, M., Stephenson, D., Maddams, W.F., *Polymer*, 1983, 24, 823
65. Biais, R., Geny, C., Mordini, C., Carrega, M., *Br. Polym. J.*, 1980, 12, 179
66. Maddams, V., „Particulate Nature of PVC“, G. Butters, Ed., Applied Science Publishers, London, 1982
67. Juijn, J.A., Gisolf, J.H., de Jong, W.A., *Kolloid-Z. Polym.*, 1973, 251, 456
68. Hobson, R.J., Windle, A.H., *Makromol. Chem., Theory Simul.*, 1993, 2, 257
69. Aiken, W., Alfrey, T., Janssen, A., Mark, H., *J. Polym. Sci.*, 1947, 2, 148
70. Gilbert, M., Vyvoda, J., *Polymer*, 1981, 22, 1134
71. Patterson, G.K., Padgett, S.J., Peppas, N.A., *Colloid Polym. Sci.*, 1982, 260, 851
72. Poppe, A.C., *J. Vinyl Technol.*, 1987, 191
73. Hjertberg, T., Dahl, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1991, 42, 107
74. Scherrenberg, R.L., Reynaers, H., *Macromolecules*, 1993, 26, 4118

75. Scherrenberg, R.L., Reynaers, H., Mortensen, R., Vlak, V., Gondard, C., *Macromolecules*, 1993, 26, 3205
76. Tabb, D.L., Koenig, J.L., *Macromolecules*, 1975, 8, 929
77. Hata, V., Tobolski, A.V., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1964, 39, 398
78. Acosta, R.A., Manson, J.S., Jobst, S.A., *Polym. Prep.* 1971, 12, 745
79. Shtarkman, B.P., Lebedev, V.P., Tsvankin, D.Y., *Polym. Sci. USSR*, 1972, 14, 1826
80. Guzeyev, V.V., Malinski, Yu.M., Shkalenko, Zn.I., *Polym. Sci. USSR*, 1976, 17, 2124
82. Smith, D.L., Hookanson, S.H., Irvine, J.L., *J. Vinyl. Technol.*, 1986, 8, 7
83. Brown, H.R., Kasakevich, M., Wignall, G.D., *Polymer*, 1986, 27, 1345
84. Huang, H.-H., Yorkgitis, E.M., Wilkes, G.L., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, 1993, B32(2), 163
85. Krauskopf, L.G., *J. Vinyl Technol.*, 1993, 15(3), 140
86. Kwak, S.-Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, 55, 1683
87. Mc Kenna, G.B., „Comprehensive Polymer Science“, Vol. 2., „Polymer Properties“, Ch.10, „Glass Formation and Glassy Behavior“, C. Booth and G. Price, Eds., Pergamon, Oxford, 1989
88. Ehrenfest, P., *Proc. K. Ned. Akad. Wet.*, 1933, 36, 153
89. Swalin, R.A., „Thermodynamics of Solids“, 2nd edn., Wiley, New York, 1972
90. Aklonis, J.J., Mac Knight, W.J., „Introduction to Polymer Viscoelasticity“, Wiley, New York, 1983
91. Rehage, G., Borchard, W., „The Physics of Glassy Polymers“, R.N. Haward, Ed., Wiley, New York, 1973
92. Jenkins, A.D., „Polymer Science“, North Holl. Pub. Comp., Amsterdam, 1972
93. Boyer, R.F., *J. Polym. Sci., Symposium*, 1975, 50, 189
94. Sobotka, J., *Acta Polymerica*, 1983, 34(10), 647
95. Bittrich, H.-J., Schad, H.-J., Tannenberger, H., *Acta Polymerica*, 1982, 33(9), 736
96. Bittrich, H.-J., Hofman, R., Schad, H.-J., Tannenberger, H., *Acta Polymerica*, 1983, 34(3), 153
97. Bartenev, G.M., *Acta Polymerica*, 1984, 45(9), 607
98. Bartenev, G.M., „Structura și Proprietățile de Relaxare ale Polimerilor“, *Khimia*, 1979, Moscova
99. Bartenev, G.M., Aliguliev, R.M., Chiteeva, D.M., *Vysokomol. Soed.*, 1981, A 23, 2003
100. Bartenev, G.M., Aliguliev, R.M., *Vysokomol. Soed.*, 1982, A 24, 2331
101. Kauzmann, W., *Chem. Revs.*, 1948, 43, 219
102. Doolittle, A.K., *J. Appl. Phys.*, 1951, 22, 1471
103. Hirai, N., Eyring, H., *J. Polymer Sci.*, 1959, 37, 51
104. Simha, R., Boyer, R.F., *J. Chem. Phys.*, 1962, 37, 1003
105. Simha, R., Somcynsky, T., *Macromolecules*, 1969, 2, 342
106. Robertson, R.F., Simha, R., Curro, H.G., *Macromolecules*, 1984, 17, 911
107. Gibbs, G.H., DiMarzio, E.A., *J. Chem. Phys.*, 1958, 28, 373, 807
108. Adam, G., Gibbs, J.H., *J. Chem. Phys.*, 1965, 43, 139
109. Askadskii, A.A., *Polymer Sci. USSR*, 1967, 9, 417
110. Rogers, S.S., Mandelkern, L., *J. Phys. Chem.*, 1957, 61, 985
111. Wiff, D.R., Altieri, M.S., Goldfarb, I.J., *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, 1985, 23, 1165
112. Hopfinger, A.J., Koehler, M.G., Pearlstein, R.A., Tripathy, S.K., *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.* 1988, 26, 1007

113. Koehler, M.G., Hopfinger, A.J., *Polymer*, 1989, 30, 116
114. Braun, G., Kovacs, A.J., „*Physics of Non-Crystalline Solids*“, North-Holland, Amsterdam, 1965, 303
115. Pezzin, G., Omacini, A., Zilio-Grandi, F., *Chim. Ind. (Milan)*, 1968, 50, 309
116. Adachi, K., Fujihara, I., Ishida, Y., *J. Polym. Sci., (Phys.)*, 1975, 13, 2155
117. Riande, E., Markovitz, H., Plazek, D.J., Raghupathi, N., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1975, 50, 405
118. Fried, J.R., Lay, S.Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27, 2869
119. Scandola, M., Ceccorulli, G., Pizzoli, M., Pezzin, G., *Polym. Bull.*, 1982, 6, 653
120. Pizzoli, M., Scandola, M., Ceccorulli, G., Pezzin, G., *Polym. Bull.*, 1983, 10, 13
121. Roy, S.K., Brown, G.R., St.-Pierre, L.E., *Int. J. Polym. Mater.*, 1983, 10, 13
122. Gordon, M., Taylor, J.S., *J. Appl. Chem. USSR*, 1952, 2, 493
123. Boyer, R.F., Simha, R., *J. Polym. Sci., Part. B.*, 1973, 11, 33
124. Boyer, R.F., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B7, 1973, 3, 487
125. Fox, T.G., *Am. Phys. Soc.*, 1965, 1, 123
126. Kelley, F.N., Bueche, F., *J. Polym. Sci., A*, 1963, 1, 1417
127. Williams, M.L., Landel, R.F., Ferry, J.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 3701
128. DiMarzio, E.A., Gibbs, J.H., *J. Polym. Sci.*, 1963, 1, 1417
129. Guggenheim, E.A., „*Mixtures*“, Oxford Univ. Press, London, 1952
130. Chow, T.S., *Macromolecules*, 1980, 13, 362
131. Gordon, J.M., Rouse, G.B., Gibbs, J.H., Risen, W.M. Jr., *J. Chem. Phys.*, 1977, 66, 4971
132. Flory, P.J., „*Principles of Polymer Chemistry*“, Cornell, Ithaca, 1953
133. Couchman, P.R., Karasz, F.E., *Macromolecules*, 1978, 11, 117
134. Couchman, P.R., *Macromolecules*, 1978, 11, 1156
135. Couchman, P.R., *Phys. Lett.(A)*, 1979, 70, 155
136. Couchman, P.R., *Macromolecules*, 1980, 13, 1272
137. Couchman, P.R., *Macromolecules*, 1983, 16, 1924
138. Couchman, P.R., *Polym. Eng. Sci.*, 1984, 24, 135
139. Couchman, P.R., *Macromolecules*, 1987, 20, 1712
140. Couchman, P.R., *Polym. Eng. Sci.*, 1987, 27, 618
141. Goldstein, M., *Macromolecules*, 1985, 18, 277
142. Aubin, M., Prud'homme, R.F., *Macromolecules*, 1988, 21, 2945
143. Pochan, J.M., Beatty, C.L., Pochan, D.F., *Polymer*, 1979, 20, 879
144. Utracki, L.A., *Adv. Polym. Technol.*, 1985, 5, 33
145. Brennan, W.P., Thermal Analysis Application Study 11, Perkin-Elmer Corp., Order No. Taas - 11
146. Ceccorulli, G., Pizzoli, M., Scandola, M., *Polymer*, 1987, 28, 2077
147. Scandola, M., Ceccorulli, G., Pizzoli, M., *Polymer*, 1987, 28, 2081
148. Sears, J.K., Darby, J.R., „*The Technology of Plasticizers*“, John Wiley & Sons, New York, 1982
149. Ferry, D.J., „*Viscoelastic Properties of Polymers*“, John Wiley & Sons, New York, 1980
150. Beirnes, K.J., Burns, C.M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1986, 31, 2561
151. Righetti, M.C., Ajroldi, G., Pezzin, G., *Polymer*, 1992, 33, 4779
152. Righetti, M.C., Ajroldi, G., Pezzin, G., *Polymer*, 1992, 33, 4786
153. Righetti, M.C., Ajroldi, G., Marchionni, A.G., Pezzin, G., *Polymer*, 1993, 34, 4307, 154.

154. Margulis, I.M., Ovcinikov, Yu.B., Cenborisova, L.Ya., *Vysokomol. Soed.*, 1980, B, 22, 10
155. Coleman, N.N., Zarian, J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, 1979, 17, 837
156. Varnel, D.F., Coleman, N.N., *Polymer*, 1981, 22, 1324
157. Woo, E.M., Barlow, J.W., Paul, D.R., *Polymer*, 1985, 26, 763
158. Benedetti, B., Posar, F., D'Alessio, A., Vergamini, P., Pezzin, G., Pizzoli, M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, 1985, 23, 1187
159. Theodorou, M., Jasse, B., *J. Polym. Sci.*, 1986, B24, 2643
160. Radiotis, T., Brown, G.R., Dais, P., *Macromolecules*, 1993, 26, 1445
161. Angell, C.A., *J. Phys. Chem.*, 1974, 78, 278
162. Angell, C.A., Sichina, W., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1976, 279, 53
163. Gutzow, I., Dobрева, A., *J. Non-Cryst. Solids*, 1991, 129, 266
164. Gutzow, I., Dobрева, A., *Polymer*, 1992, 33, 451
165. Braun, G., Kovacs, A., *Phys. Chem. Glasses*, 1963, 4, 152
166. Jenckell, E., Heusch, R., *Kolloid. Z. Z. Polym.*, 1953, 130, 89
167. Saeki, S., Cowie, C.M.G., McEwen, J.J., *Polymer*, 1983, 24, 60
168. Kwei, T.K., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Edn.*, 1984, 22, 307
169. Lin, A.A., Kwei, T.K., Reiser, A., *Macromolecules*, 1989, 22, 4112
170. Brekner, M.-J., Schneider, H.A., Cantow, H.-J., *Polymer*, 1988, 29, 78
171. Brekner, M.-J., Schneider, H.A., Cantow, H.-J., *Makromol. Chem.*, 1988, 189, 2085
172. Schneider, H.A., *Makromol. Chem.*, 1988, 189, 1941
173. Schneider, H.A., *Polymer*, 1989, 30, 772
174. Schneider, H.A., Rudolf, B., Karlou, K., Cantow, H.-J., *Polym. Bull.*, 1994, 32, 645
175. Di Marzio, E.A., *Polymer*, 1990, 31, 2294
176. Schneider, H.A., Di Marzio, E.A., *Polymer*, 1992, 33, 3453
177. Struik, L., *Ann. Of N. Y. Acad. Sci.*, 1976, 279
178. Lee, H.H.-D., Mc Garry, F.J., *J. Macromol. Sci., Phys.(B)*, 1990, 29, 11
179. Mininni, R.M., Moore, R.S., Flick, F.R., Petrie, S.E.B., *J. Macromol. Sci., Phys.(B)*, 1972, 8, 343
180. Morgan, R.J., O'Neal, J.E., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, 1976, 14, 1053
181. Struik, L., „Physical Ageing in Amorphous Polymers and Others Materials“, Elsevier, Amsterdam, 1978
182. Saito, S., *Rept. Res. Electrotech. Lab. No. 648*, Japan, 1964
183. Becker, W., *Kolloid-Z.*, 1955, 140, 1
184. Pezzin, G., Pagliari, A., *Chim. Ind. (Milan)*, 1966, 48, 458
185. Illers, K.H., Jenckel, E., *J. Polym. Sci.*, 1959, 41, 528
186. Abdrashitov, R.A., Baghenov, N.M., Vol'kenshtein, M.V., Kol'tsov, A.J., Khachaturov, A.S., *Vysokomol. Soed.*, 1963, 5, 405
187. Vol'kenshtein, M.V., Kol'tsov, A.J., Khachaturov, A.S., *Vysokomol. Soed.*, 1965, 7, 296
188. Odajima, A., Sohma, J., Koike, M., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1957, 12, 272
189. Boyer, R., *Polymer*, 1976, 17, 996
190. Schatzki, T.F., *Polymer Reprints*, 1965, 6, 646
191. Yano, O., Wada, Y., *J. Polym. Sci. A-2*, 1971, 9, 669
192. Lee, H. H.-D., *Polymer*, 1993, 34(20), 4267
193. Bueche, F., *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 1850
194. Fischer, E.W., Hellmann, G.P., Spiess, H.W., Hörth, F.J., Ecarius, U., Wehrle, M., *Makromol. Chem. Suppl.*, 1985, 12, 189

195. Krauskopf, L.G., „Encyclopedia of PVC, Second Ed., L.J. Nass and C.A. Heiberger, Eds., Marcel Dekker, Inc., New York, 1988
196. Fuoss, R.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63, 369
197. Schmieder, K., Wolf, K., *Kolloid-Z.*, 1952, 127, 66
198. Reddish, W., *Pure Appl. Chem.*, 1962, 5, 723
199. McCall, D.W., „Polymer Research Meeting“, Moretonhampstead, England, 1964
200. Slichter, W.F., 150th American Chemical Society Meeting, Atlantic City, September, 1965
201. Deutsch, K., Hoff, E.A.W., Reddish, W., *J. Polym. Sci.*, 1954, 13, 565
202. Bershtein, V.A., Pertsev, N.A., *Acta Polymerica*, 1984, 35(9), 575
203. Boyer, R.F., *Rubber Chem. Technol.*, 1963, 36, 1303
204. Kinjo, N., Komatsu, T., *J. Chem. Soc. Japan*, 1971, 92, 27
205. Bohn, L., *Kunststoffe*, 1963, 53, 826
206. Petersen, J., Ranby, B., *Macromol. Chem.*, 1970, 133, 251
207. Kinjo, N., Nakagawa, T., *Polym. J.*, 1973, 4(2), 143
208. Bueche, F., „Physical Properties of Polymers“, Interscience, New York, 1962, 292
209. Nielsen, L.E., „Mechanical Properties of Polymers“, Reinhold, New York, 1962, 179
210. Ishida, I., *Kolloid-Z.*, 1960, 171, 71
211. „Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology“, M. Grayson and D. Eckroth, Eds., Wiley, New York, 1983
212. Saito, N., „Solis State Physics“, F. Seitz and D. Turnbull, Eds., Academic Press, New York - London, 1963, 419
213. Sauer, J.A., Woodward, A.E., *Rev. Mod. Phys.*, 1960, 32, 88
214. Kaestner, S., *Kolloid-Z.*, 1965, 204, 77
215. Yamafuji, K., *J. Phys. Soc., Japan*, 1960, 15, 2295
216. Pezzin, G., Ajroldi, G., Carbuglio, C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1967, II, 2553
217. Andrews, R.D., „Transitions and Relaxations in Polymers“, R.F. Boyer, Ed., Interscience, New York, 1966, 261
218. Sauer, J.A., Kline, D.E., „9th International Congress on Theoretical and Applied mechanics“, Brussels, Proceedings, 1957, 5, 368
219. Kakutani, H., Asahina, M., *J. Polym. Sci.*, A-2, 1969, 7, 1473
220. Perepechko, J.J., *Vysokomol. Soed.*, A, 1972, 14, 2553
221. Shtarkman, B.P., „Plastifierea PVC“, *Khimia*, 1975, 248
222. Kozlov, P.V., Papkov, S.P., „Bazele fizico-chimice ale plastifierii polimerilor“, *Khimia*, 1982, 223
223. Makaruk, L., *Polymer*, 1974, 3-4, 113
224. Zvonkova, I.I., Zvonkov, V.V., Kerber, M.L., *Vysokomol. Soed.*, A, 1985, 27(3), 595
225. Kuzmin, V.P., Perepechko, J.J., Zvonkova, E., *Vysokomol. Soed.*, A, 1986, 28(1), 152
226. Razinskaya, J.N., Shtarkman, B.P., Pupukina, N.J., *Vysokomol. Soed.*, A, 1984, 26(8), 1617
227. Frenkel, S., *Acta Polymerica*, 1983, 34(8), 499
228. Jackson, W.L., Coldwell, J.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1967, 11(2), 221
229. Weldon, L.H.P., *Plast. Inst. Trans.*, 1956, 24, 303
230. Jacobson, V., *Br. Plast.*, 1959, April, 152
231. Krauskopf, L.G., „Part III, Plasticizers“, „Plastic Additives and Modifiers Handbook“ J. Edenbaum, Ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1992

232. Gilbert, M., J.M.S. - *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1994, C 34(1), 77
233. Horsley, R.A., *Plastics Progress*, 1957, Iliffe, London, 1958
234. Razinskaya, J.N., Shtarkman, B.P., Kozlov, P.V., *Polym. Sci. USSR*, 1964, 6, 473
235. Shtarkman, B.P., Razinskaya, J.N., *Acta Polymerica*, 1983, 34(8), 520
236. May, M., Ganceva, T., Walther, T., Marinova, A., *Plaste Kautsch.*, 1985, 32, 449
237. Guerrero, S.J., *Macromolecules*, 1989, 22, 3480
238. Bair, H.E., Warren, P.C., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, 1981, B 20(3), 381
239. Soni, P.L., Geil, P.H., Collins, E.A., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, 1981, B 20(4), 479
240. Pizzoli, M., Pezzin, G., Ceccorulli, G., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, 1977, B 14(2), 241
241. Bueche, F., *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 1850
242. Moacanin, J., Simha, R., *J. Chem. Phys.*, 1966, 45, 964
243. Eisenberg, A., Saitzo, S., *J. Chem. Phys.*, 1966, 45, 1673
244. Sanchez, J.C., *J. Appl. Phys.*, 1974, 45 4204
245. Chee, K.K., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, 1988, B 27(4), 305
246. Robeson, L.M., Faucher, J.A., *J. Polym. Sci.*, 1969, B(7), 59
247. Anderson, S.L., Grulke, S.A., De Lassus, P.T., *ACS Polym. Preprints*, 1992, 33, 128
248. Robeson, L.M., Faucher, J.A., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1969, 7, 35
249. Maeda, Y., Paul, D.R., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1987, 25, 957
250. Maeda, Y., Paul, D.R., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1987, 25, 981
251. Maeda, Y., Paul, D.R., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1987, 25, 1005
252. Anderson, S.L., Smith, P.B., Grulke, S.A., De Lassus, P.T.,
ACS Polym. Preprints, 1993, 33, 323
253. Fujii, H., *Reports of Research Institute, Aichi Prefecture*, 1969, 5, 67
254. Robeson, L.M., *Polym. Eng. Sci.*, 1969, 9 277
255. Litt, M.H., Tobolski, A.V., *J. Macromol. Sci. Phys.*, 1967, B, 1, 433
256. Petrie, S.E.B., Moore, R.S., Flick, J.R., *J. Appl. Phys.*, 1967, B, 1, 433
257. Belousov, V.N., Kotsev, B.H., Mikitaev, A.K., *Vysokomol. Soed.*, 1988, B, 30(5), 373
258. McLoughlin, J.R., Tobolski, A.V., *J. Polym. Sci.*, 1951, 7, 685
259. Kopplemann, J., Gielssen, J.Z., *Z. Electrochem*, 1961, 65, 689
260. Saito, S., Sasabe, H., Nakajima, T., Yada, K., *J. Polym. Sci.*, 1968, A-2, 6, 1297
261. Williams, G., Watts, D.C., *Trans. Faraday Soc.*, 1971, 67, 1971
262. Ghera, P., *Mod. Plast.*, 1958, October, 136
263. Novikov, N.A., Shashkov, A.S., Galil-Ogly, F.A., *Polym. Sci. USSR*, 1973, 15, 1198
264. Ferrero, A., Ferracini, E., *Colloid. Polym. Sci.*, 1987, 265, 498
265. Millan, J., Martinez, G., Mijangos, C., Gomez-Elvira, J.M., *Makromolek. Chem. Macromolec. Symp.*, 1989, 29, 185
266. Martinez, G., Mijangos, C., Millan, J., *Polym. Bull.*, 1990, 23, 233
267. Millan, J., Martinez, G., Jimeno, M.L., *Eur. Polym. J.*, 1991, 27, 483
268. Mijangos, C., Lopez, D., Munoz, M.E., Santamaria, A., *Macromolecules*, 1993, 26, 5693
269. Tiemblo, P., Martinez, G., Gomez-Elvira, J.M., Millan, J., *Polym. Bull.*, 1994, 32, 353
270. Tager, A.A., Pescianskaia, I.I., Ikanina, T.V., Suvorova, A.J., *Vysokomol. Soed.*, 1985, B, 27(3), 95
271. Tager, A.A., „Fizico-Chimia Polimerilor“, *Khimia*, 1978
272. Tager, A.A., Ikanina, T.V., Suvorova, A.I., Kliuchko, O.M., *Vysokomol. Soed.*, 1984, B, 26(7), 525
273. Ikanina, T.V., Pescianskaia, I.I., Suvorova, A.J., Smetanov, B.A., Tager, A.A., *Vysokomol. Soed.*, 1985, B, 27(9), 717

274. Kim, K.U., Hong, S.M., Kim, B.C., *J. Korean Soc. Text. Eng.*, 1987, 24, 29
275. Mascia, L., *Polymer*, 1978, 19, 325
276. Chalykh, A.E., Komarova, T.P., Avdeyev, N.N., *Vysokomol. Soed.*, 1983, A, 25(5), 1071
277. Moisa, Yu. N., Barshtein, R.S., *Plast. Massy*, 1983, 1, 52
278. Bertilsson, H., Jansson, J.F., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, 1977, B 14(2), 251
279. Meier, L., „Kunststoff-Handbuch“, Band 2/1: Polyvinylchlorid, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1986, 610
280. Simon, M.A., Kusy, R.P., *Polymer*, 1993, 34, 24, 5106
281. Mikhailov, G.P., Lobanov, A.M., Mirkamilov, D.M., *Vysokomol. Soed.*, 1966, 8, 1351
282. Mikhailov, G.P., Mirkamilov, D.M., Gotlin, Yu. Ya., Lobanov, A.M., Volchek, B.Z., *Vysokomol. Soed.*, 1967, A, 9, 1967
283. Schneider, H.A., Brekner, M.-J., *Polymer Bull.*, 1985, 14, 173
284. Small, P.A., *J. Appl. Chem.*, 1953, 3, 76
285. Coleman, M.M., Graf, J.F., Painter, P.C., „Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends“, Technomic Publ. Comp. Inc., 1992
286. Schneider, H.A., Manovicu, I., Manovicu, V., Vilics, T., *Polymer* (sub tipar)
287. Boo, H.-K., Montgomery, T.S., *J. Vinyl. Technol.*, 1987, 9, 168
288. Woo, E.M., Barlow, J.W., Paul, D.R., *Polymer*, 1985, 26, 763
289. Bishai, A.M., Faiz, A.J., Awni, F.A., Al-Khayat, B.H.F., *Plaste und Kautschuk*, 1985, 32(2), 58
290. Veersen, G.I. van, Meulenbergh, A.J., *Kunststoffe*, 1966, 56, 23
291. Veersen, G.I. van, Meulenbergh, A.J., *Kunststoffe*, 1967, 57(7), 561
292. Veersen, G.I. van, Meulenbergh, A.J., *Plastica*, 1964, 17, 440
293. Manovicu, I., Manovicu, V., Bandur, G., *Plaste und Kautschuk*, 1992, 25, 6765
294. Shoba, H.K., Kishore, K., *Macromolecules*, 1992, 25, 6765
295. Krämer, S., *Plastverarbeiter*, 1988, 39(9), 23
296. Mutin, P.H., Guenet, J.M., *Macromolecules*, 1989, 22, 3716
297. Dorestijn, A.E.M., Keijzers, M., Nijenhuis, K., *Polymer*, 1981, 22, 305
298. Suvorova, A.J., Ikanina, T.V., Tager, A.A., Kalgina, L.L., *Vysokomol. Soed.*, 5 1985, B, 27(4), 256
299. Chee, K.K., *Eur. Polym. J.*, 1995, 31(2), 155
300. Price, G.J., Dent, M.R., *Polymer*, 1990, 31, 1745
301. Barashkob, B.K., Barshtein, R.C., *Vysokomol. Soed.*, 1986, B, 28, 306
302. Schneider, H.A., Manovicu, I., Manovicu, V., Vilics, T., *Polymer* (sub tipar)
303. Krauskopf, L.G., *Plast. Compd.*, 1983, 6(1), 28
304. Tomaselli, F., Gupta, V.P., Calderon, H.S., Brown, G.R., *J. Vinyl Technol.*, 1988, 10(2), 72
305. Manovicu, I., Manovicu, V., Vilics, T., *Rev. Roumaine Chim.* (sub tipar)
306. Manovicu, I., Manovicu, V., Vilics, T., „Al II-lea Colocviu Franco-Român de Polimeri“, L'Arbresle (Franța), 9-11. Oct. 1995
307. Ward, I.M., „Mechanical Properties of Solid Polymers“, 2nd edn., Wiley, New York, 1983
308. Schneider, H.A., Vilics, T., Manovicu, I., Manovicu, V., *J. Thermal Analysis* (sub tipar)

TABELUL 1 - continuare

Nr. crt.	Plastifiant	Cod	Formula chimică	Sursa
8	D-butoxi-propil-ftalat	DBPP	$\begin{array}{c} \text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{array}$	sinteză proprie
9	2,2,4-Trimetil-1,3-pentandiol di-izobutirat	KODA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ \quad \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{COO} \quad \text{C}_3\text{H}_7 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OOC}(\text{C}_3\text{H}_7) \end{array}$	sinteză proprie
10	2,2,4-Trimetil-1,3-pentandiol di-benzoat	KODADB	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OOC} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	sinteză proprie
11	2-Etil-1,3-hexandiol-di-benzoat	EHDDB	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OOC} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	sinteză proprie
12	1,3-Butandiol-di-benzoat	BDDB	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OOC} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	sinteză proprie

TABELUL 1 Prezentarea plastifiantilor utilizati

Nr. crt.	Plastifiant	Cod	Formula chimică	Sursa
1	Di-2-etilhexil-ftalat	DEHP	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{array}$	Solventi
2	DNOP	$\begin{array}{c} \text{COO}^n\text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{COO}^n\text{C}_8\text{H}_{17} \end{array}$	sinteză proprie	
3	Tri-2-etilhexil-trimellitat	TEHTM	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{array}$	Fluka
4	2-Etilhexil,di-fenil-fosfat	S 141	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Montanio
5	Di-izodecili-adipat (izodecanol sintetizat prin trimerizarea propenei furnizor BASF)	DIDA	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{COO} \text{C}_9\text{H}_{19}\text{CH}_3 \\ \\ \text{COO} \text{C}_9\text{H}_{19}\text{CH}_3 \end{array}$	sinteză proprie
6	1,4-Butandiol-di-caprinat	BDDC	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3 \\ \\ \text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3 \end{array}$	sinteză proprie
7	Ocili-benzil-ftalat	S 261	$\begin{array}{c} \text{COO}^n\text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{COOCH}_2 \end{array}$	Montanio