

УДК 678.01:53:678.743

## О ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕМ ДЕЙСТВИИ НА ПОЛИВИНИЛХЛОРИД РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Е. И. Абрамова, В. И. Андреев, В. А. Воскресенский*

Известно [1], что в последнее время существенно возросло значение поливинилхлорида (ПВХ) и полимерных материалов на его основе. В связи с этим большое значение имеет дальнейшее изучение свойств этого полимера и расширение ассортимента пластификаторов и других модифицирующих добавок, представляющих различные классы органических соединений. В ряде работ, например [2—6], показано большое влияние на эффект пластификации ПВХ и других полимеров химического строения пластификаторов.

Представляло интерес изучить с этой точки зрения пластифицирующее действие на ПВХ различных двухъядерных и многоядерных соединений, а также соединений с конденсированными бензольными ядрами, оценивая эффект пластификации по изменению термомеханических и диэлектрических свойств систем: поливинилхлорид — пластификатор. Ниже приводятся результаты проведенной работы.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

**Методика подготовки и исследования образцов.** Исследование проводили на супензионном ПВХ марки ПФ-4; в качестве стабилизатора применяли стеарат кальция. Пластифицирующими добавками служили твердые кристаллические вещества: дифенил, дифенилметан, дibenзил, дифенилкарбонат, *n*-терфенил, фенолфталеин, нафталин, антрацен, антрахинон, 2-хлорантрахинон.

Сравнивали системы с равными эквивалентными концентрациями указанных добавок при концентрации 0,1 моля на 1 звено ПВХ, т. е. 62,5 вес. ч., и равными весовыми концентрациями при соотношении ПВХ, пластификатора и стабилизатора 100 : 36 : 3 (вес. ч.) соответственно.

Пленки толщиной 0,25—0,30 мм готовили вальцеванием при 145—150°.

Термомеханические испытания проводили методом растяжения на приборе типа Поляни при температуре от 20 до 120° (скорость растяжения 1,5 см/мин) и методом сжатия на автоматической установке конструкции Б. Я. Тейтельбаума при постоянно действующей нагрузке 2 кГ/см<sup>2</sup> на таблетках толщиной 2 мм. По полученным термомеханическим кривым определяли температуру стекловидования ( $T_c$ ) систем ПВХ — пластификатор.

Тангенс угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ) и диэлектрическую проницаемость ( $\varepsilon$ ) определяли при 20—120° и частоте 100 гц. Удельное электрическое сопротивление ( $\rho_v$ ) измеряли тераомметром Е6-3.

**Пластификация ПВХ двухъядерными и многоядерными ароматическими соединениями.** Как видно из рис. 1, *a*, на котором представлена зависимость разрушающего напряжения  $\sigma_p$  от температуры, все кривые образцов пленок ПВХ с различными пластификаторами имеют различный характер. Так, например, для ПВХ с дифенилкарбонатом и дифенилом наблюдается постепенное снижение  $\sigma_p$ , причем более интенсивное в интервале 20—60°. Однако для других образцов, особенно с пластификаторами дифенилметаном и дibenзилом, в области 40—60° наблюдается замедление

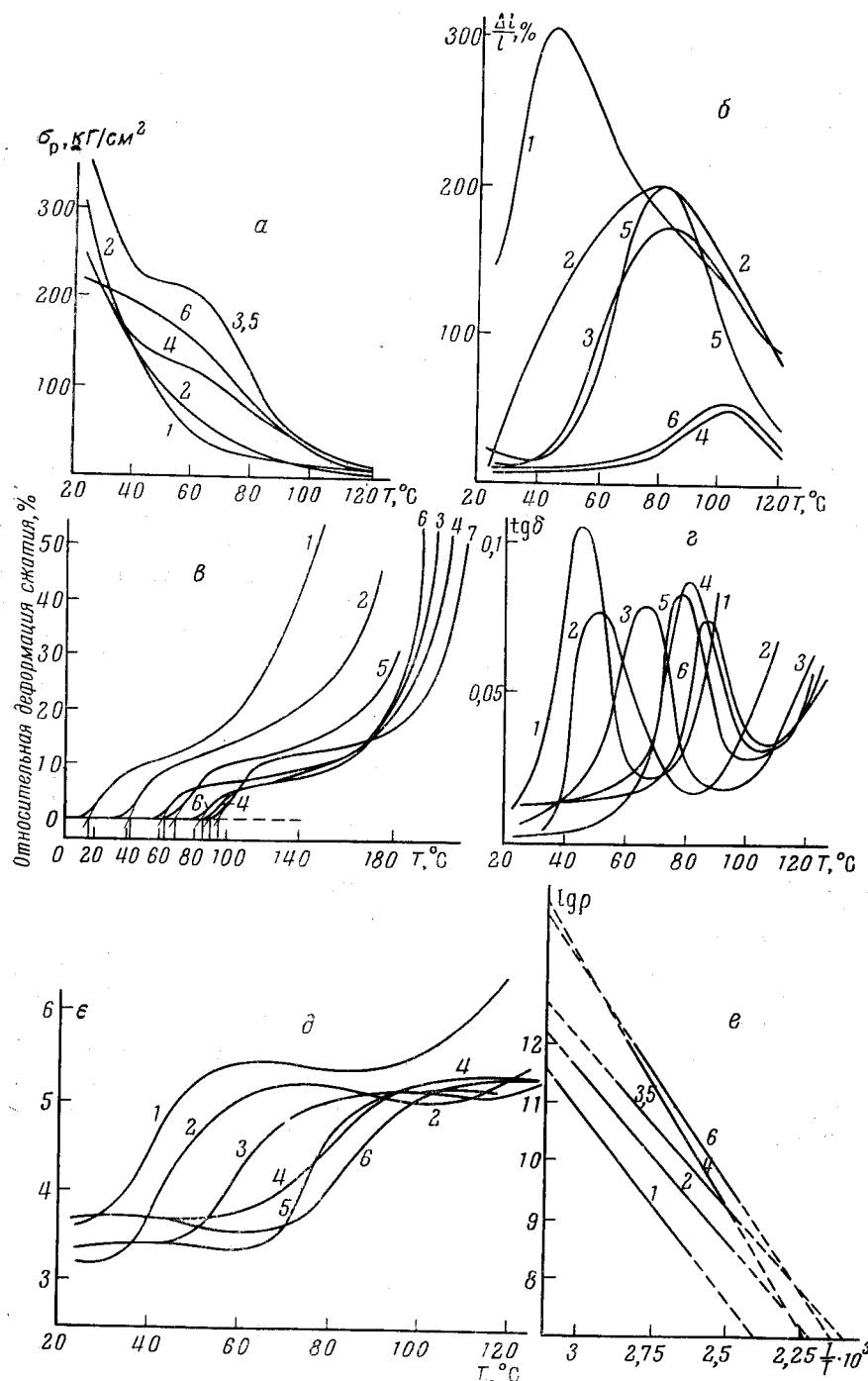


Рис. 1. Температурные зависимости некоторых механических и электрических параметров исходного ПВХ (7) и пластифицированного:

1 — дифенилкарбонатом; 2 — дифенилом; 3 — дифенилметаном; 4 — *n*-терфенилом; 5 — дигензилом; 6 — фенолфталеином. Параметры: а — разрушающее напряжение  $\sigma_0$ ; б — относительное удлинение  $\Delta l/l$ ; в — относительная деформация сжатия  $\varepsilon$ ; г — тангенс угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$ ; д — диэлектрическая проницаемость  $\rho$ ; е — удельное сопротивление  $\rho_r$

спада  $\sigma_p$  с температурой, что связано, по-видимому, с тем, что ведущий к упрочнению ориентационный эффект при переходе системы в высокоэластическое состояние превышает эффект ослабления межмолекулярного взаимодействия с ростом температуры (материал проявляет свойства вынужденной эластичности при температурах, близких к температурам стеклования). Немонотонный ход кривых наблюдался также при изучении ряда других полимерных систем, что отмечалось в работах [7—8]. Для систем с *n*-терфенилом и фенолфталеином горизонтальный участок хотя и отсутствует, однако и в данном случае наблюдается некоторое замедление спада кривых  $\sigma_p = f(T^\circ)$  (кривые 4, 6, рис. 1, а).

На рис. 1, б показано изменение относительного удлинения с температурой. Приведенные данные показывают, что температурная зависимость относительного удлинения для исследуемых систем носит немонотонный характер. В начальный период нагревания относительное удлинение растет за счет ослабления связей и увеличения подвижности цепей, что способствует их распрямлению и деформации. При дальнейшем повышении температуры рост интенсивности теплового движения начинает все более препятствовать распрямлению цепей. Этот фактор делается столь значительным, что постепенно рост  $\Delta l / l$  с увеличением температуры сначала замедляется и, пройдя через максимум, начинает уменьшаться. В какой-то степени снижение относительного удлинения обусловливается наложением процессов необратимого течения пластифицированного полимера (см. термомеханические кривые рис. 1, в). Максимумы относительного удлинения на температурной шкале располагаются неодинаково в зависимости от эффективности пластификаторов. Большее пластифицирующее действие на ПВХ оказывает дифенилкарбонат (кривая 1), так как при минимальной температуре позволяет получить пленки с максимальным значением относительного удлинения. Минимальным пластифицирующим действием обладает *n*-терфенил и фенолфталеин (кривые 4, 6), так как величина максимумов  $\Delta l / l$  в этом случае минимальна и более существенно сдвинута в сторону высоких температур. Примерно одинаково ведут себя системы с дифенилом, дифенилметаном и дibenзилом.

Полученные выводы согласуются с данными термомеханических исследований по методу сжатия, что можно видеть из рис. 1, в. В этом случае термомеханические кривые по сравнению с термомеханической кривой чистого ПВХ сдвинуты в сторону более низких температур, особенно для образцов с дифенилкарбонатом. Большее пластифицирующее действие дифенилкарбоната связано с полярностью и вытянутой формой его молекул. Другие испытанные пластифицирующие добавки дают меньший пластифицирующий эффект. Отрицательная роль большого объема молекул пластификатора оказывается в случае фенолфталеина, который дает, как и *n*-терфенил, минимальный пластифицирующий эффект (кривые 4, 6).

#### Эффективность некоторых пластификаторов ПВХ

Пластификатор	$\Delta T_c$ , °C	$\Delta T_{\max}$ , °C	Пластификатор	$\Delta T_c$ , °C	$\Delta T_{\max}$ , °C
Дифенилкарбонат	68	46	Фенолфталеин	7	9
Дифенил	32	29	Нафталин	21	17
Дифенилметан	22	20	Антрацен	15	16
Дibenзил	18	12	2-хлорантрахи- лон	13	20
<i>n</i> -терфенил	2	13	Антрахинон	7	9

В таблице приведены данные о величине пластифицирующего действия добавок, характеризуемые смещением температуры стеклования ( $T_c$ ) образцов по сравнению с чистым ПВХ при эквимолекулярном содержании пластификаторов.

На рис. 1,  $\varepsilon$ — $e$  приведены результаты диэлектрических исследований образцов пластифицированного ПВХ указанного выше состава при одинаковом весовом содержании добавок. Эти данные показывают, что соответ-

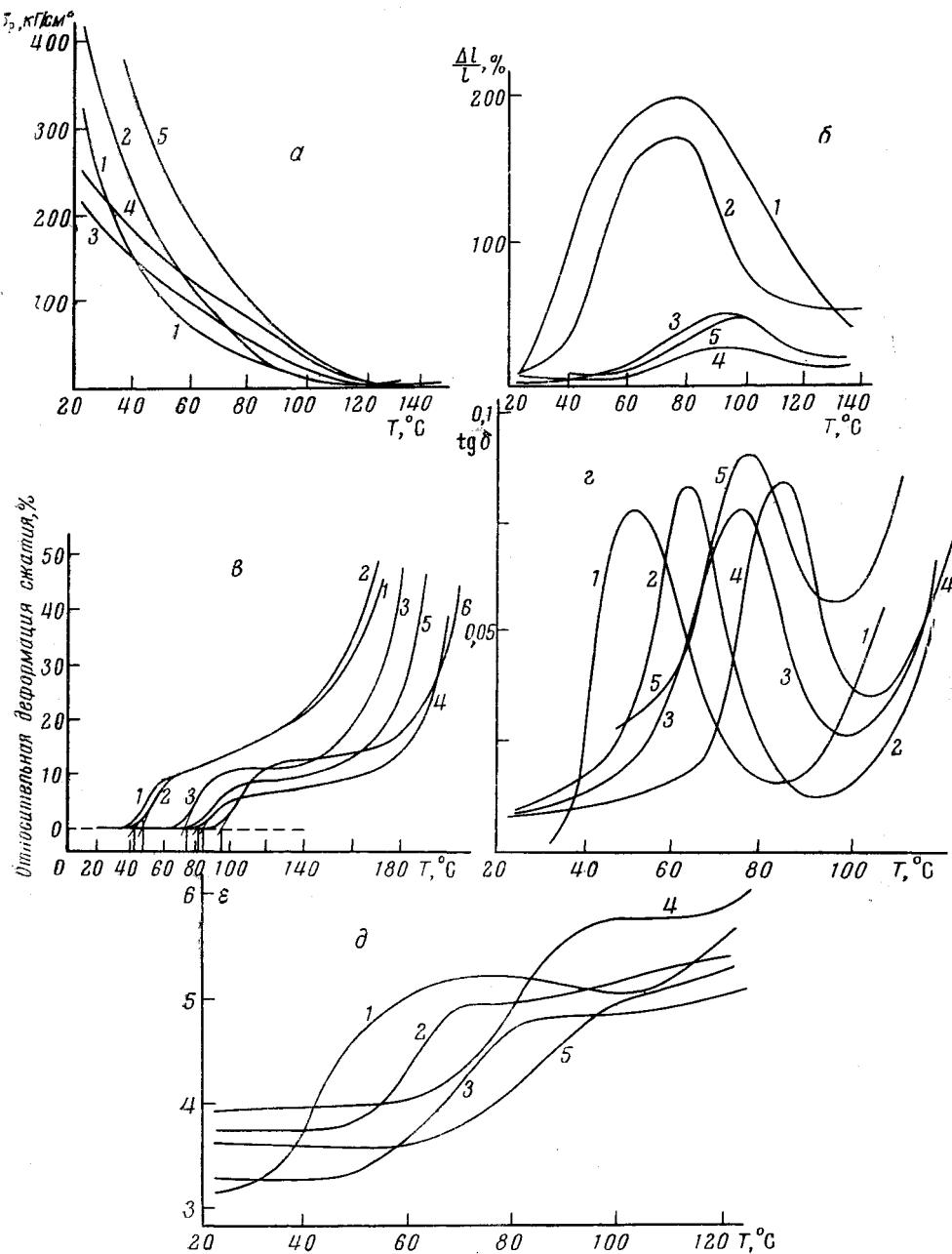


Рис. 2. Температурные зависимости некоторых механических и электрических параметров (см. рис. 1) исходного ПВХ (6) и пластифицированного:  
1 — дифенилом, 2 — нафталином, 3 — антраценом, 4 — антракиноном, 5 — 2-хлорантракиноном

ственно сдвигу  $T_c$  происходит температурный сдвиг кривых  $\operatorname{tg} \delta = f_1(T)$  и  $\varepsilon = f_2(T)$ , поскольку изменение диэлектрических параметров связано с изменением подвижности элементов цепей полимера в присутствии тех или иных пластифицирующих добавок. Так молекулы *n*-терфенила и фенол-

фталеина создают большие стерические препятствия движению молекул полимера по сравнению с вытянутыми, простыми и более подвижными молекулами, например, дифенилкарбоната.

Сдвиги температур максимумов  $\operatorname{tg} \delta (\Delta T_{\max})$  пластифицированных систем по отношению к чистому ПВХ при эквимолекулярных концентрациях пластификаторов были представлены в таблице.

Измерение остаточной электропроводности показало, что наибольшим значением электрического сопротивления обладают образцы с многоядерными добавками (*n*-терфенилом и фенолфталеином) и наименьшим — с полярным пластификатором (дифенилкарбонатом) (рис. 1, *e*). Это связано с тем, что удельное сопротивление обусловлено движением небольшого количества ионов примесей, которое должно существенно зависеть от характера движения молекул в полимерной системе. Введение молекул пластификатора в полимер обуславливает повышение подвижности ионов-носителей. Не исключено, что молекулы пластификатора или примесей в системе являются дополнительным источником носителей [9].

**Пластификация ПВХ соединениями с конденсированными бензольными ядрами.** Результаты термомеханических исследований подобных систем методом растяжения представлены на рис. 2, *a*, *b* и методом сжатия — на рис. 2, *c*.

Приведенные данные показывают, что  $\sigma_p$  для исследуемых образцов монотонно снижается, в то время как  $\Delta l / l$  проходит через максимум и, очевидно, закономерности этого процесса аналогичны вышеописанным.

Из рис. 2, *c* видно, что минимальный сдвиг  $T_c$  наблюдается для систем с антрахиноном и 2-хлорантрахиноном и максимальный — для систем с нафталином. В данном случае видно, что более громоздкие молекулы добавок с тремя конденсированными бензольными ядрами оказывают меньшее пластифицирующее действие на ПВХ, чем нафталин.

На рис. 2, *g*, *d* представлены температурные зависимости диэлектрических показателей исследуемых систем. Введение неполярного нафталина оказывает более существенное пластифицирующее действие и наблюдается больший сдвиг положения максимума  $\operatorname{tg} \delta$  и кривых для  $\varepsilon$  в сторону меньших температур (рис. 2, *g*, *d*, кривые 1, 2). Для систем с неполярным антраценом температура, соответствующая максимуму  $\operatorname{tg} \delta$ , выше и пластифицирующее действие меньше (рис. 2, *g*, *d*, кривая 3). Имеется различие в пластифицирующем действии антрахинона и 2-хлорантрахинона (рис. 2, *g*, *d*, кривые 4, 5), поскольку наличие атома хлора повышает полярность этого соединения. Введение в ПВХ соединений с конденсированными бензольными ядрами приводит также к некоторому повышению электропроводности по сравнению с чистым ПВХ.

## Выводы

1. Изучено пластифицирующее действие на ПВХ некоторых двухъядерных и многоядерных соединений, а также соединений с конденсированными бензольными ядрами путем измерения термомеханических и диэлектрических свойств образцов.

2. Показана более высокая пластифицирующая способность двухъядерных полярных ароматических соединений типа дифенилкарбоната и наименьшая — многоядерных соединений (*n*-терфенила, фенолфталеина) и соединений с конденсированными бензольными ядрами (антрацена и его производных).

3. Дано объяснение сущности ряда экстремальных зависимостей термомеханических и диэлектрических свойств систем полимер — пластификатор, в зависимости от химического строения последних.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тезисы докладов I Всесоюзного совещания по переработке поливинилхлорида: ВХО им. Д. И. Менделеева, 1965.
2. F. Würtlin, H. Klein, *Kunststoffe*, **47**, 528, 1957.
3. В. А. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, *Ж. прикл. химии*, **35**, 217, 1962.
4. А. А. Тагер, А. И. Суторова, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, В. Л. Берестнева, Высокомолек. соед., **4**, 803, 808, 1962.
5. В. А. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, *Коллоидн. ж.*, **27**, 19, 1965.
6. А. И. Суторова, А. А. Тагер, Н. И. Новиков, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, З. Г. Коновалова, Высокомолек. соед., **8**, 1692, 1966.
7. В. Е. Гуль, Л. Н. Царский, С. А. Вильниц, *Коллоидн. ж.*, **20**, 318, 1958.
8. В. Е. Гуль, В. В. Коврига, Е. Г. Еремина, Высокомолек. соед., **2**, 1617, 1960.
9. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, изд-во «Химия», 1965.

---

## PLASTICIZING EFFECT OF DIFFERENT AROMATIC COMPOUNDS ON POLYVINYLCHLORIDE

*E. I. Abramova, V. I. Andreev, V. A. Voskresenskii*

### Summary

Plasticization of polyvinylchloride with some bi- and polycyclic aromatic compounds and compounds with condensed rings has been studied by thermomechanical and dielectric measurements. The higher effect show bicyclic linear aromatic compounds of biphenylcarbonate type and the lowest polycyclic compounds such as *p*-terphenyl, phenol-phthalin, compounds with three condensed cycles such as anthracene and its derivatives. The found differences are related to peculiarities of chemical structure, molecular size and shape.