

УДК 678.743:678.01:53

**НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНОК
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАДИКАЛОВ
ПЛАСТИФИКАТОРОВ**

***E. И. Абрамова, В. И. Андреев, Р. И. Крикуненко,
А. П. Богданов, В. А. Воскресенский***

В работе [1] нами обращено внимание на некоторые особенности температурно-частотного хода тангенса угла диэлектрических потерь в системах поливинилхлорид (ПВХ) — пластификатор. Представляло интерес изучить подобные системы с точки зрения выявления некоторых закономерностей изменения физических свойств образцов в зависимости от длины цепи углеводородных радикалов пластификаторов, так как закономерности процесса пластификации с этой точки зрения изучены недостаточно [2, 3].

Ниже приводятся результаты термомеханических и диэлектрических исследований образцов ПВХ, пластифицированного 4-нитрофталевыми эфирами и для сравнения фталатами с различной длиной углеводородных радикалов.

Экспериментальная часть

Методика подготовки и исследования образцов. Образцы для исследования готовили в виде пленок толщиной 0,2—0,25 мм вальцеванием (температура 135—140°) при заданном содержании пластификаторов.

Термомеханические исследования проводили методом растяжения на приборе типа Поляни при различных температурах. При малой скорости растяжения образца — 1,5 см/мин. снимали зависимость разрушающего напряжения (σ_r , кГ/см²) и относительного удлинения ($\Delta l/l$, %) в момент разрыва от температуры. В качестве пластификаторов служили ранее полученные одним из авторов эфиры нитрофталевой кислоты с боковыми радикалами от амила до ионила и эфиры фталевой кислоты с боковыми радикалами от метила до ионила. Измерения проводили для пленок с равными весовыми и равными молекулярными долями различных пластификаторов.

Диэлектрические характеристики ($\operatorname{tg} \delta$) снимали на приборе УМ-3 при частотах 100 и 1000 кгц на куметре ИДН-1 при частотах 1—100 кгц и на куметре КВ-1 при частотах 50 кгц — 4,8 мггц в температурном интервале от —60 до 140°.

Термомеханические исследования. а. При равных весовых концентрациях пластификаторов. Соотношение ПВХ, пластификаторов и стабилизатора — стеарата кальция в этом случае принимали (вес. ч.) равным 100 : 64 : 3.

На рис. 1, 2 (кривые 1—3) представлены данные зависимости величины разрушающего напряжения и относительного удлинения соответственно от числа углеродных атомов (n) боковых радикалов и температуры.

Из рис. 1 (кривые 1—3) видно, что для систем с фталатами величина σ_r при каждой данной температуре максимальна для образцов с наименьшей длиной углеводородного радикала, т. е. для диметилфталата, и моно-

точно уменьшается с увеличением n до 9. При любом же заданном значении n разрушающее напряжение также монотонно уменьшается с повышением температуры, что естественно можно объяснить ослаблением межмолекулярных взаимодействий при нагревании образцов. С увеличением n кривые идут более полого, так как добавление новых групп в ал-

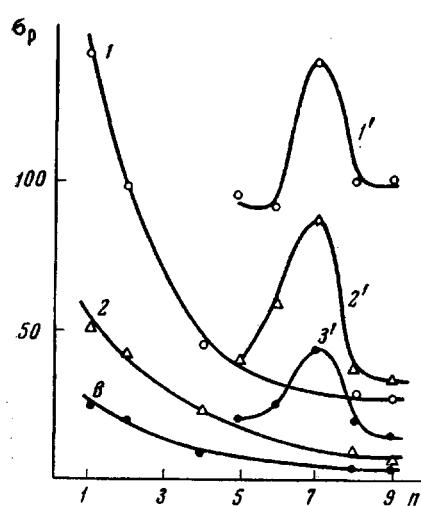


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения σ_p пластифицированного ПВХ от числа углеродных атомов n в углеводородном радикале пластификатора при разных температурах:
1—3 — ПВХ-фталаты; 1'—3' — ПВХ-4-нитрофталаты (равные весовые концентрации); 1 — 24; 1' — 25; 2 — 55; 2' — 56; 3, 3' — 78°

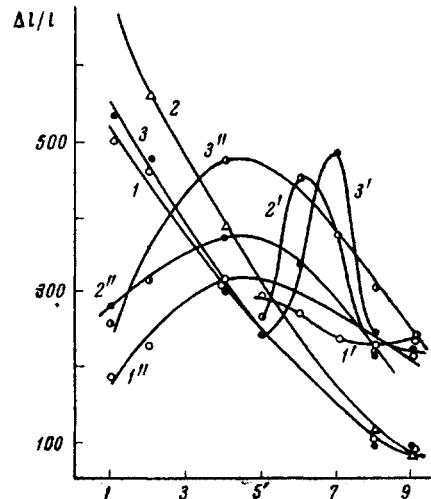


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения $\Delta l/l$ пластифицированного ПВХ от числа n при разных температурах:

1—3 — ПВХ-фталаты; 1'—3' — ПВХ-4-нитрофталаты (равные весовые концентрации); 1''—3'' — ПВХ-фталаты (эквимолекулярные концентрации): 1 — 24; 1' — 25; 1'' — 26; 2 — 55; 2' — 42; 2'' — 71; 3 — 78; 3' — 71; 3'' — 42°

кильной цепи в процентном отношении оказывается тем менее, чем длиннее цепь.

Величина относительного удлинения (рис. 2, кривые 1—3) при любой заданной температуре и принятой малой скорости растяжения монотонно снижается с увеличением n . Кривые $\Delta l/l = f(n)$ при разных температурах с возрастанием n в конце концов сливаются, поскольку при больших n величина относительного удлинения делается сравнительно малой и почти независимой от температуры.

Следует обратить внимание на особенность температурной зависимости $\Delta l/l$. В противоположность величине σ_p , относительное удлинение не изменяется с температурой монотонно, а проходит через максимум при 55° (рис. 2, кривые 1—3). До температуры максимума относительное удлинение растет за счет ослабления связей и увеличения подвижности цепей, что должно способствовать их распрямлению и деформации. При каждой данной температуре $\Delta l/l$ должно стремиться к пределу, соответствующему максимальному распрямлению цепей. В свою очередь, этот предел должен быть максимальным при бесконечно медленном растяжении. При постоянной и малой скорости растяжения вначале должны происходить перегруппировки, не требующие большого напряжения и времени. В дальнейшем напряжение возрастает, что вызывает перегруппировки, требующие большего напряжения и времени. Разрыв должен наступить при таких $\Delta l/l$, когда дальнейшая деформация не успевает развиваться (образец не

успевает релаксировать). Рост температуры (в нашем случае до 55°) в начальный период способствует деформации, $\Delta l / l$ растет. При увеличении температуры уменьшение $\Delta l / l$ можно объяснить снижением долговечности полимерного материала в условиях повышенной температуры и изменении его структуры, в результате чего большая деформация не может развиться.

Приведенные данные показывают, что при равных весовых количествах наибольшую эффективность дают фталаты с малой длиной боковых радикалов, в особенности диметилфталат, который позволяет получить образцы с наибольшим значением разрушающего напряжения и относительно-го удлинения. В данном случае играет роль число молекул пластификатора в единице веса его. Число молекул, очевидно, наибольшее для диметилфталата. Большая эффективность диметилфталата в отношении механических показателей обусловлена также несколько большей его полярностью, так как с уменьшением доли неполярной углеводородной части в молекулах фталатов их полярность возрастает. Однако значительная летучесть диметилфталата препятствует его широкому применению и предпочтение отдается фталатам с длинными углеводородными радикалами, например диоктилфталату.

На рис. 1 (кривые 1'-3') приведена зависимость σ_p от длины углеводородных радикалов для образцов ПВХ, пластифицированного нитрофталатами. Из рассмотрения кривых 1'-3' видно, что по мере увеличения температуры значение σ_p , как и в случае фталатов, падает. Однако зависимость $\sigma_p = f(n)$ имеет более сложный характер, обусловленный присутствием в бензольном ядре в положении 4 полярной группы NO_2 . При увеличении n от 5 до 7 наблюдается рост σ_p — кривая проходит через максимум, а затем начинает существенно снижаться. В данном случае дигептиловый эфир 4-нитрофталевой кислоты ($n = 7$) обладает оптимальной совместимостью и дает с ПВХ пленки наибольшей прочности.

Из сравнения кривых 1—3 и 1'-3' (рис. 1) для систем с фталатами и нитрофталатами соответственно видно, что при одинаковом числе n в алкильных радикалах σ_p имеет большее значение для систем с нитрофталатами, что связано с большей полярностью и лучшей совместимостью нитрофталевых эфиров с ПВХ.

Зависимость $\Delta l / l = f(n)$ для образцов с нитрофталатами представлена на рис. 2 (кривые 1'-3'). Из рассмотрения рисунка следует, что при достаточно большом n величина относительного удлинения для систем с нитрофталатами выше, чем для систем с фталатами. Очевидно, присутствие нитрогруппы в бензольном ядре способствует лучшей совместимости и обеспечивает более высокие механические показатели данных систем.

При эквимолекулярных концентрациях пластификаторов вычисляли [4] в расчете на моль звена ПВХ, т. е. на 62,5. Из практических соображений, чтобы испытуемый материал имел вид пленки, количество пластификаторов брали из расчета 0,16 моля на моль звена ПВХ. Зависимость $\Delta l / l$ от числа n при разных температурах приведена на рис. 2 (кривые 1''—3''). Из рассмотрения кривых следует, что они имеют вид, существенно отличный от кривых 1—3 для систем с равным весовым содержанием фталатов. Кривые 1''—3'' для систем с эквимолекулярным содержанием фталатов проходят через максимум, который соответствует $n = 4, 5$. Наши данные подтверждают выводы авторов работы [5] о более высокой степени эффективности дигидрилфталата, полученные другим методом. Столь различный характер зависимости $\Delta l / l = f(n)$ при равных весовых и эквимолекулярных концентрациях пластификаторов объясняется следующим. При равных весовых дозах по мере увеличения n имеет место уменьшение числа молекул пластификаторов, участвующих в пластификации. В результате наложения этих двух факторов преобладающим оказывается второй, т. е. уменьшение числа молекул пластификаторов приводит к снижению эффективности и

монотонному снижению относительного удлинения. При эквимолекулярных концентрациях фактор влияния количества молекул пластификатора исключается, так как в этом случае число молекул пластификатора при различном n одинаково, и действие оказывает первый фактор — размер молекул или длина углеводородных радикалов. В результате этого наиболее благоприятное сочетание молекул полимера и пластификатора оказывается в отношении дибутилфталата и диамилфталата, на основе которых поливинилхлоридные пленки обладают наиболее высоким значением относительного удлинения.

В. Диэлектрические исследования. Исследования температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ некоторых

систем проводили в частотном диапазоне 100 Гц — 4,8 МГц. Эта зависимость при различных частотах представлена на рис. 3.

Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры имеет вид кривых с максимумом, который сдвигается при увеличении частоты в сторону более высоких температур, что обусловлено релаксационным характером диэлектрических потерь [6]. Пройдя через максимум, $\operatorname{tg} \delta$ снижается до некоторого минимального значения. Дальнейшее возрастание $\operatorname{tg} \delta$ с повышением температуры объясняется ростом электропроводности. При этом абсолютная величина $\operatorname{tg} \delta$ зависит от соотношения процессов проводимости и релаксации при данной температуре и частоте.

С возрастанием длины цепи боковых радикалов в пластификаторах кривые зависимости $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ смещаются в сторону низких температур (рис. 4).

Согласно [7], введение в боковую цепь больших по размеру углеводородных радикалов приводит к уменьшению взаимодействия между цепями полимера и увеличению сегментальной подвижности его молекул, что и объясняет эффект смещения.

Смещение максимума $\operatorname{tg} \delta$ систем с фталатами и 4-нитрофталатами по отношению к чистому ПВХ при частоте 35 Гц

Системы	$\Delta T_{\text{макс}}$		Системы	$\Delta T_{\text{макс}}$		
	концентрация			концентрация		
	весовая	эквимолекулярная		весовая		
ПВХ-диоктилфталат	90	94	ПВХ-динонилфталат	98	96	
ПВХ-диоктил-4-нитрофталат	85	98	ПВХ-динонил-4-нитрофталат	95	103	

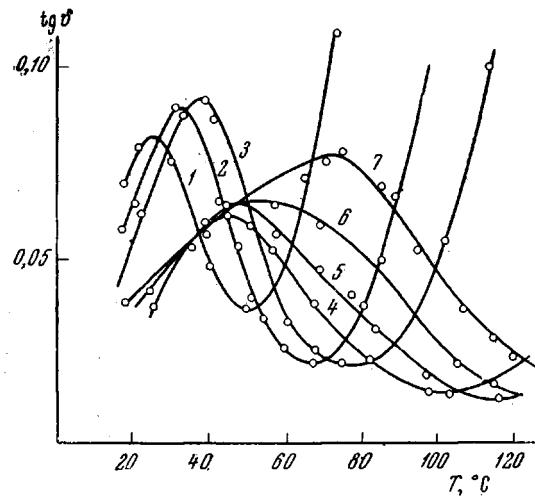


Рис. 3. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для ПВХ, пластифицированного диметилфталатом, при различных частотах (Гц):

1 — 0,1; 2 — 1; 3 — 4; 4 — 50; 5 — 150; 6 — 480;
7 — 1500

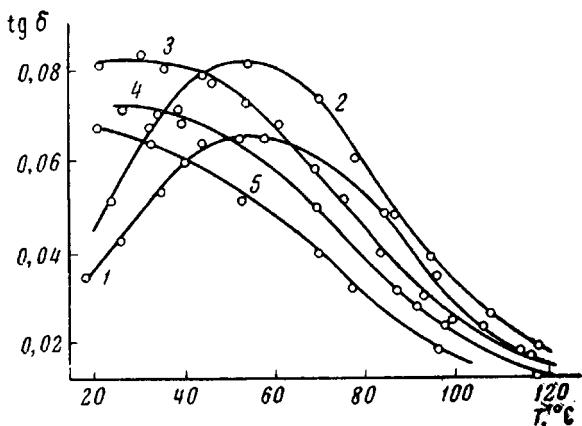


Рис. 4. Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры при частоте 480 кгц для систем с одинаковым весовым содержанием фталатов:
 1 — ПВХ — ДМФ; 2 — ПВХ — ДЭФ; 3 — ПВХ — ДБФ;
 4 — ПВХ — ДОФ; 5 — ПВХ — ДНФ

$\text{tg } \delta (\Delta T_{\max})$ для соответствующих систем с фталатами и 4-нитрофталатами отличается незначительно. Однако наблюдается общая тенденция увеличения ΔT_{\max} для систем с нитрофталатами при эквимолекулярных долях пластификаторов.

Выводы

1. Приведены сравнительные исследования термомеханических и диэлектрических свойств поливинилхлорида (ПВХ), пластифицированного различными эфирами фталевой и 4-нитрофталевой кислоты в зависимости от температуры и длины углеводородных радикалов.

2. Определены свойства систем: ПВХ — пластификатор указанных типов при равном весовом и эквимолекулярном содержании последних и дана интерпретация ряда экстремальных зависимостей относительного удлинения, разрушающего напряжения и тангенса угла диэлектрических потерь в зависимости от длины цепи углеводородных радикалов и температуры.

3. Показана большая эффективность эфиров 4-нитрофталевой кислоты как пластификаторов ПВХ.

Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
31 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Е. И. Абрамова, В. И. Андреев, В. А. Воскресенский, Изв. Высш. учебн. заведений. Химия и химич. технология, 8, 655, 1965; 10, 245, 1967.
- Э. И. Барг, Н. Н. Мельтова, Докл. АН СССР, 2, 92, 1953.
- А. И. Суворова, А. А. Тагер, Н. И. Новиков, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, З. Г. Коновалова, Высокомолек. соед., 8, 1692, 1966.
- С. Н. Журков, Р. И. Лерман, Докл. АН СССР, 47, 109, 1945.
- E. Fritsch, Trans. Faraday Soc., 41, 17, 1945.
- Р. М. Фуасс, Химия больших молекул, Сб. 2, Изд-во иностр. лит., 1948.
- А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.

PHYSICAL BEHAVIOR OF POLY VINYLCHLORIDE FILMS IN DEPENDENCE ON LENGTH OF HYDROCARBON RADICALS OF PLASTICIZER

E. I. Abramova, V. I. Andreev, R. I. Krikunenko,
A. P. Bogdanov, V. A. Voskresenskii

Суммару

Comparative studying of thermomechanical and dielectric properties of PVC plasticized with different esters of phthalic and 4-nitrophthalic acids is carried out in dependence on temperature and length of hydrocarbon radicals. Dielectric characteristics are measured at temperatures from -60 to 140°C and frequencies 100 c — 4.2 mc. Thermo-mechanical study at slow elongation rate (1.5 cm/min) is carried at 20—80°C. Behavior of systems PVC — plasticizers is determined at equal weight and molar content of the latter and some extremal dependences of relative elongation, ultimate strength and tangent of dielectric losses in dependence on length of hydrocarbon radicals and temperature are obtained. Esters of 4-nitrophthalic acid are more effective PVC plasticizers.

Для изучения влияния нитрогруппы на диэлектрические показатели сопоставим данные для образцов с фталатами и нитрофталатами при одинаковом n , а именно диоктилфталат и диоктил-4-нитрофталат при одинаковом весовом и эквимолекулярном их содержании. Величины смещения максимума $\text{tg } \delta (\Delta T_{\max})$ для указанных систем по отношению к чистому ПВХ приведены в таблице.

Из приведенных данных видно, что смещение температуры максимумов