

## ИЗУЧЕНИЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ $\alpha$ -(1,1,1-ТРИХЛОРМЕТИЛ)БЕНЗИЛОВОГО СПИРТА

*E. A. Резник, И. Н. Дементьева, М. Ш. Ягфаров,  
В. А. Воскресенский*

Известно, что введение в поливинилхлорид (ПВХ) большинства пластификаторов приводит к существенному повышению горючести пленок. Одним из возможных путей снижения горючести пластифицированного ПВХ является применение галоидсодержащих пластификаторов. Более подробно изучены в этом отношении хлорпаффины [1, 2], которые, однако, ограниченно совмещаются с ПВХ, и их пластифицирующий эффект невелик.

С целью получения негорючих поливинилхлоридных пленок с достаточно высоким уровнем физико-механических показателей нами [3] синтезирован и применен в качестве пластификаторов ряд сложных эфиров  $\alpha$ -(1,1,1-трихлорметил)бензилового спирта и монокарбоновых алифатических кислот с числом углеродных атомов от 3 до 15, с содержанием хлора от 23 до 43 %.

Ниже приводятся результаты проведенной работы.

### Экспериментальная часть

Эфиры [3], изучаемые нами в качестве пластификаторов, представляют собой высококипящие бесцветные жидкости с очень слабым эфирным запахом или кристаллические вещества, хорошо растворимые в органических растворителях, но нерастворимые в воде. В таблице представлены некоторые физико-химические свойства исследуемых пластификаторов.

Для изучения пластифицирующих свойств эфиров пленки толщиной 0,10—0,15 мм получали вальцеванием при 135—140°. В работе использовали суспензионный ПВХ с константой Фикентчера  $k = 65$ . Содержание стабилизатора — стеарата кальция — во всех композициях 3 вес. ч. на 100 вес. ч. ПВХ.

Для снятия термомеханических кривых из полученных пленок прессовали при 135—140° таблетки диаметром 5 мм и толщиной 2 мм. Термомеханические кривые снимали на автоматической установке [4] при непрерывно действующем сжимающем усилии 5 кГ/см<sup>2</sup> и постоянной скорости нагрева 3 град/мин.

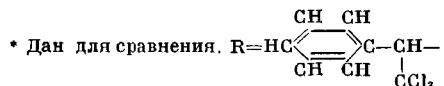
На рис. 1 представлена зависимость температуры стеклования ( $T_c$ ) образцов от мольного содержания пластификаторов. Из рис. 1 видно, что  $T_c$  большинства изучаемых композиций линейно понижается с увеличением доли пластификатора в смеси. Эффективность пластификаторов до определенного предела увеличивается с ростом числа углеродных атомов в цепи. Так, например, для снижения  $T_c$  ПВХ на 25° нужно ввести в полимер 8 мол. %  $\alpha$ -(1,1,1-трихлорметил)бензилвалерата, 5 мол. %  $\alpha$ -(1,1,1-трихлорметил)бензилкаприлата и только 2,8 мол. %  $\alpha$ -(1,1,1-трихлорметил)бензиллаурата.

Прямая зависимость между  $T_c$  и мольным содержанием эфиров в смеси свидетельствует о молекулярном механизме пластификации ПВХ указанными веществами. Аномалия наблюдается в случае каприната, лаурата и пальмитата при содержании их выше, соответственно, 5,5; 3 и 2,5 мол. %, что может быть объяснено существенным снижением совместимости данных эфиров с ПВХ, в результате чего  $T_c$  не меняется при дальнейшем добавлении пластификаторов (кривые 5—7).

Физико-механические испытания пленок проводили на приборе типа Поляни. На рис. 2 приведены кривые зависимости разрушающего напряжения  $\sigma_r$  и относительного удлинения  $\Delta l/l$  пластифицированных ПВХ-пленок от мольного содержания пластификатора в смеси. Из рис. 2 видно, что введение исследуемых эфиров в ПВХ в количестве, большем 4 мол. %, приводит к росту относительного удлинения и монотонному падению разрушающего напряжения.

**Физико-химические свойства сложных эфиров  $\alpha$ -(1,1,1-трихлорметил)бензилового спирта**

Пластификатор, №	Название эфира	Формула эфира	Т. кип., °C (давление 760 рт. ст.)	$n_d^{20}$	$d_4^{20}$	Летучесть, % (145°, 2 часа)	Кинематическая вязкость, сст	Критическая температура растворения ПВХ, °C (по Тиниусу)
I	$\alpha$ -(Трихлорметил)бензил- $\gamma$ -хлорбутират	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> ClCOOR	127—128 (0,07)	1,5370	—	6,80	—	105—110
II	$\alpha$ -(Трихлорметил)бензилвалерат	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> COOR	94—99 (0,03)	1,5180	1,2549	6,425	44,52	140
III	$\alpha$ -(Трихлорметил)бензилкапронат	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> COOR	114—115 (0,07)	1,5135	1,2192	3,47	35,763	145
IV	$\alpha$ -(Трихлорметил)бензилэнанитат	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> COOR	119—120 (0,03)	1,5113	1,1986	2,81	41,265	145—150
V	$\alpha$ -(Трихлорметил)бензилкаприлат	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> COOR	146 (0,03)	1,5070	1,1701	3,30	41,265	150—155
VI	$\alpha$ -(Трихлорметил)бензилкапринат	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> COOR	148—150 (0,07)	1,5023	1,1359	1,57	53,186	155—160
VII	$\alpha$ -(Трихлорметил)бензиллаурат	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> COOR	169 (0,035)	1,4986	1,1072	0,424	61,439	175—180
VIII	$\alpha$ -(Трихлорметил)бензилпальмитат	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOR	33—34	—	—	0,15	—	180
—	Дибутилфталат *	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	335	1,490	1,046	8,9	18,6	95



Для большинства исследуемых пластификаторов наиболее интенсивный рост относительного удлинения наблюдается при введении 5—6 мол. % исследуемых эфиров, что соответствует 25—30 вес. ч. пластификатора на 100 вес. ч. полимера (кривые 1', 2'). Дальнейшее увеличение концентрации пластификаторов в смеси приводит лишь к незначительному росту относительного удлинения. Оптимальные значения относительного удлинения (порядка 200—300%) и  $\sigma_p$  (порядка 450—350 кГ/см<sup>2</sup>) пластифицированных пленок ПВХ достигаются при сравни-

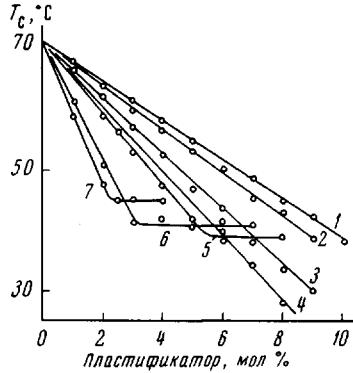


Рис. 1. Изменение  $T_c$  ПВХ-пленок в зависимости от содержания пластификаторов II—VIII (мол. %):

1 — валерат, 2 — капронат, 3 — энантат, 4 — каприлат, 5 — капринат, 6 — лаурат, 7 — пальмитат

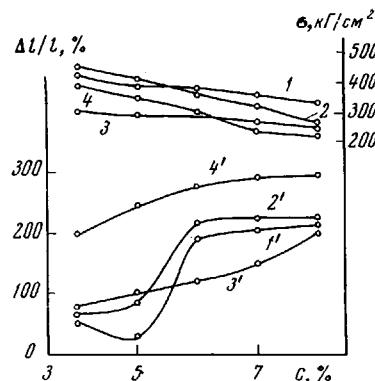


Рис. 2. Зависимость разрушающего напряжения и относительного удлинения от концентрации эфира с в пленках

р пленок с эфиром I (1); III (2); V (3) и VI (4); 1'—4' — относительные удлинения тех же образцов

тельно небольших количествах вводимых эфиров (до 8 мол. %), что является существенным достоинством исследуемых эфиров и свидетельствует о достаточно высокой их эффективности, особенно если учесть, что испытания проводили при температуре ниже  $T_c$ . При испытании образцов пленок при температурах выше  $T_c$  наблюдается существенное увеличение относительного удлинения (в 1,5—2 раза) и некоторое снижение величины разрушающего напряжения (в 1,2—1,5 раза).

При введении в ПВХ малых доз эфиров I—VIII (от 1 до 4—5 мол. %) имеет место экстремальная зависимость  $\sigma_p$  и  $\Delta l/l$  от мольного содержания эфиров в смеси. Эффект возрастания прочности и жесткости пленки в этом случае может быть объяснен процессами упорядочения надмолекулярной организации, и по всей вероятности, возрастанием доли кристаллической фазы ПВХ. Ранее подобную картину наблюдали на других классах пластификаторов [5—7].

Изменение теплоемкости  $C_p$  пластифицированных композиций в зависимости от мольного содержания эфира в смеси также подтверждает протекание процессов структурирования при малом содержании пластификаторов. Определение теплоемкости производилось методом количественной термографии на установке и по способу, предложенному одним из авторов [8].

На рис. 3 в качестве примера приведены зависимости удельной теплоемкости  $C_p$  чистого ПВХ,  $\alpha$ -трихлорметилбензилкаприлата и ПВХ-пленок, пластифицированных различными количествами этого пластификатора от температуры (в интервале от  $-120$  до  $+160^\circ$ ). Первый подъем на кривых при  $37$ — $76^\circ$  соответствует переходу образцов из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Максимумы в области  $110$ — $120^\circ$  вызваны плавлением стеарата кальция, вводимого во все композиции в качестве стабилизатора — смазки. Особенностью рисунка является то, что кривая  $C_p$  образца, содержащего 2 мол. % пластификатора, при тем-

пературе ниже  $T_c$  лежит выше кривой  $C_p$  образца, содержащего 4 мол. % пластификатора.

По-видимому, введение 2 мол. % пластификатора облегчает протекание процессов структурирования ПВХ, что приводит к росту теплоемкости  $C_p$ . Из рис. 3 видно, также, что введение изучаемых эфиров в ПВХ не приводит к ускорению термического разложения ПВХ-композиций в области исследованных температур (до 160°).

Представляло интерес сопоставить зависимость пластифицирующего эффекта изучаемых эфиров от их строения. Рост относительного удлинения и соответственно падение разрушающего напряжения происходит

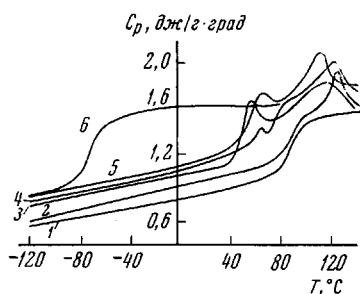


Рис. 3. Изменение удельной теплоемкости ( $C_p$ ) от температуры в зависимости от концентрации  $\alpha$ -(1,1,1-трихлорметил)бензилка-прилата (эфира V):

1 — чистый ПВХ; 2 — ПВХ + стеарат кальция; 3—5 — то же + 4 (3); 2 (4) и 5 мол. % эфира V (5); 6 — эфир V

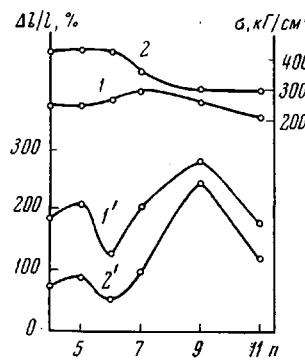


Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения и относительного удлинения ПВХ, пластифицированного эфирами I—VIII, от числа углеродных атомов кислотной части молекулы эфира: 1, 1'—8; 2, 2'—5 мол. % эфиров I—VIII

более интенсивно с увеличением числа углеродных атомов  $n$  в кислотной части молекул. На рис. 4 показана зависимость  $\sigma$  и  $\Delta l/l$  ПВХ, пластифицированного эфирами I—VIII, от числа углеродных атомов в кислотной части молекулы пластификатора (кривые приведены для 5 и 8 мол. % эфиров в смеси). Как видно из рис. 4, наилучшими физико-механическими свойствами обладают эфиры с числом углеродных атомов от 7 до 9. Совместимость эфиров с ПВХ падает с ростом молекулярного веса эфира, т. е. с ростом числа углеродных атомов в кислотной части молекулы пластификатора. Так, например, эфир VIII выпотевает из пленок при содержании его более 3 мол. %, эфир VII — более 9 мол. %, а остальные эфиры — при содержании их более 10—12 мол. % (50—70 вес. ч.).

Опыты показали, что ПВХ-пленки при любом содержании рекомендуемых пластификаторов негорючи; при удалении из пламени горелки исследуемые образцы мгновенно самозатухают.

## Выводы

1. Исследованы пластифицирующие свойства синтезированных ранее сложных эфиров  $\alpha$ -(1,1,1-трихлорметил) бензилового спирта и одноосновных алифатических кислот.

2. Показано, что поливинилхлорид (ПВХ), пластифицированный эфирами  $\alpha$ -(1,1,1-трихлорметил) бензилового спирта, обладает достаточно высокими физико-механическими свойствами и негорючестью.

3. Показано, что наилучшим пластифицирующим эффектом обладают эфиры, содержащие 7—9 углеродных атомов в кислотной части молекулы.

4. Изучено изменение удельной теплоемкости систем ПВХ — эфиры *a*-(1,1,1-трихлорметил)бензолового спирта в зависимости от количества введенного пластификатора и дана интерпретация полученных аномалий в изменении удельной теплоемкости полученных полимерных пленок.

Казанский инженерно-строительный  
институт

Поступила в редакцию  
5 VI 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Тиниус, Пластификаторы, изд-во «Химия», 1964.
2. F. Bargellini, L. Scarsio, A. Zanella, Poliplasti, 11, 5, 1963.
3. Е. А. Резник В. А. Воскресенский, Авт. свид. № 249614, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 25, 67.
4. Б. Я. Тейтельbaum, Высокомолек. соед., 5, 655, 1962.
5. O. Fuchs, P. P. Frey, Kunststoffe, 49, 213, 1959.
6. И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 6, 427, 1964.
7. В. А. Воскресенский, С. С. Шкирзянова, Ж. прикл. химии, 35, 1145, 1962; Изв. ВУЗов, серия химич., 6, 643, 1963.
8. М. Ш. Ягфаров, Ж. неорганич. химии, 6, 2240, 1961.

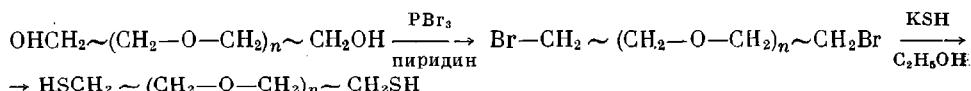
УДК 541.64:678.744

#### ПОЛИМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ. ЭСТЕРАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ СИСТЕМЫ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНТИОЛ — ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА \*

*И. Н. Топчиева, В. А. Кабанов*

В предыдущей работе нами были описаны катализитические свойства полиоксиэтиленового эфира N-бензоилгистидина [1]. В настоящей работе изучен другой катализатор расщепления сложноэфирной связи на основе полиоксиэтилена (ПОЭ) — полиоксиэтилентиол (ПОЭТ). Интерес к полимерным катализаторам (ПК) на основе полиоксиэтилена обусловлен двумя причинами: 1) уникальным сочетанием гидрофильных и гидрофобных свойств макромолекул ПОЭ; 2 большой конформационной подвижностью, благодаря чему создается возможность изменения катализитических свойств ПК, опосредованного изменением конформации под действием тех или иных факторов.

Синтез ПОЭТ осуществляли по схеме



\* В экспериментальной части работы принимала участие Н. П. Костикова.