

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

Р. М. КЕССЕНИХ, Г. В. ТРИППЕЛЬ

(Представлена научным семинаром органических кафедр)

Исследование, результаты которого приведены в данной статье, имело своей целью выяснить пластифицирующие свойства новых органических соединений на основе карбазола полученных в проблемной лаборатории полимеров Томского политехнического института: 9-октилкарбазола и 3-ацетил-9-октилкарбазола. Оно является составной частью работы, проводимой проблемной лабораторией по изысканию путей эффективной переработки карбазола — неиспользуемого в настоящее время отхода коксохимической промышленности. В качестве пластифицируемого материала был выбран поливинилхлорид — распространенный жесткоцепной полярный полимер, наиболее удобный по своим физико-механическим свойствам для пластификации и переработки. Для сопоставления пластифицирующих свойств новых жидкостей и уже используемых в промышленности в одинаковых условиях все определения для новых жидкостей повторялись и для одного из широко распространенных пластификаторов — дибутилсебацата.

Образцы пластикатов с содержанием пластификатора 0, 2, 5, 10, 25, 45, 65, 100 весовых процентов получены прессованием смесей порошка поливинилхлорида с количеством пластификатора, соответствующим составу композиции, после предварительного набухания смеси в горячем состоянии в течение 6 часов.

Термомеханические кривые были получены на динамометрических весах, разработанных В. А. Каргиным с сотрудниками [1], дифференциальным методом (в прерывном режиме нагружения). Скорость изменения температуры составляла $60^\circ/\text{час}$. Измерения производились в температурном интервале от -80 до $+200^\circ\text{C}$. Нагрузка на образец при измерении составляла 40 г/мм^2 .

Обсуждение результатов

На рис. 1 и 2 показаны термомеханические кривые, полученные для пластикатов с дибутилсебацатом и 9-октил-карбазолом. В табл. 1 приведены значения температур стеклования и текучести, найденные по этим кривым и числа эффективности пластификаторов. Числа эффек-

тивности были определены по термомеханическим кривым, полученным для пластиков с 1 мол% пластификатора [2], по снижению температуры стеклования. На рис. 3 изображены кривые зависимости вязкости от температуры, полученные с помощью вискозиметра Оствальда [3].

Эффективность жидкостей на основе карбазола выше эффективности ДБС. Это, вероятно, объясняется тем, что громоздкие ядра карбазола, внедряясь между молекулами поливинилхлорида, сильно ослабляют их взаимодействие. Присоединение к молекуле 9-октил-карбазола ацетильной группы усиливает этот эффект экранировки.

Карбазол при комнатной тем-

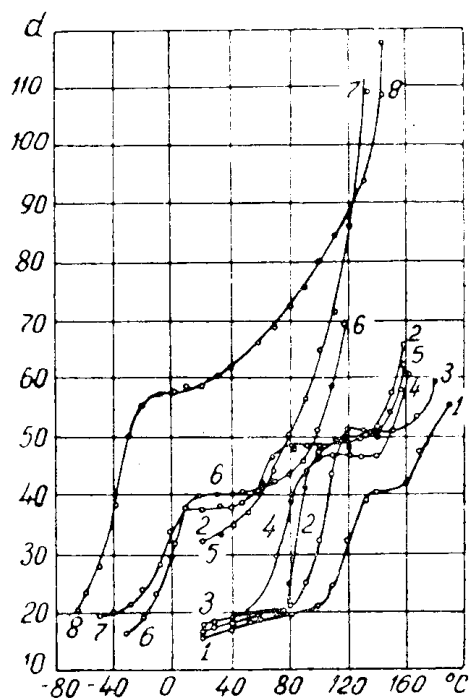


Рис. 1. Термомеханические кривые для композиций ПВХ + ДБС, в которых на 100 весовых частей ПВХ приходится следующее количество пластификатора в весовых частях:

Кривая № 1 — 0 в. ч.
 № 2 — 2 в. ч.;
 № 3 — 5 в. ч.;
 № 4 — 10 в. ч.
 Кривая № 5 — 25 в. ч.;
 № 6 — 45 в. ч.;
 № 7 — 65 в. ч.;
 № 8 — 100 в. ч.

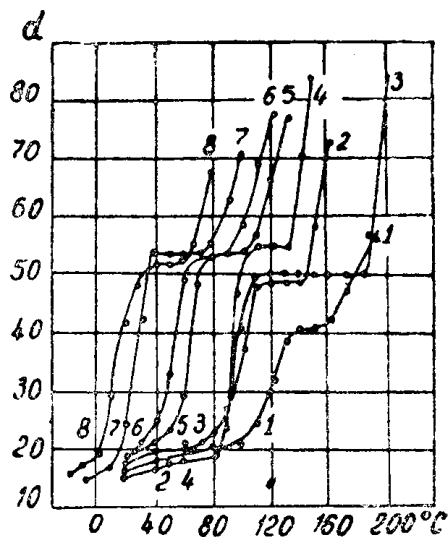


Рис. 2. Термомеханические кривые для композиций ПВХ + 9-октилкарбазол, в которых на 100 в. ч. ПВХ приходится следующее количество пластификатора:

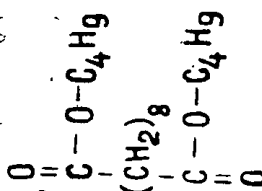
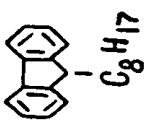
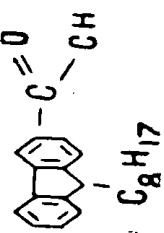
Кривая № 1 — 0 в. ч.;
 № 2 — 2 в. ч.;
 № 3 — 5 в. ч.;
 № 4 — 10 в. ч.
 Кривая № 5 — 25 в. ч.;
 № 6 — 45 в. ч.;
 № 7 — 65 в. ч.;
 № 8 — 100 в. ч.

пературе — твердое вещество ($t_{пл} = 247^\circ\text{C}$). Присоединение в 9-положение алифатического радикала приводит к образованию соединения с гораздо более низкой температурой плавления. Присоединение добавочной ацетильной группы в 3-положение приводит к увеличению вязкости жидкости (рис. 3), но должно увеличить ее полярность и, следовательно, совместимость ее с ПВХ.

Определить совместимость пластификаторов с поливинилхлоридом методом установления порога коагуляции не удалось, вследствие отсутствия подходящего осадителя, удовлетворяющего требуемым условиям [4].

У жидкостей на основе карбазола наблюдается незначительное спадание вязкости в области высоких температур; жидкости с такой

Таблица 1

Пластификатор — название и структурная формула	№ компо- зиции п/п	Содержание пластификато- ра в весовых частях на 100 весовых частей ПВХ	Температу- ра стекло- вания пла- стика, °C	Температу- ра теку- щей пла- стика, °C	Интервал эластично- сти (T _г), в °C	Эффектив- ность пла- стика, в °C	Температура кипения пластифика- тора, °C	Коэффици- ент пре- ломления	Удельный вес
Дибутилсебацинат (ДБС) 	0	0	104	164	60	—	—	—	—
	1	2	78	138	60	19			
	2	5	89	166	77				
	3	10	60	154	84				
	4	25	48	147	99				
	5	+45	-16,0	90	106				
	6	65	-25	65	90				
	7	100	-60	30	90				
9-октил-карбазол (9-ОК) 	8	2	85	142	57	21	203÷205° при 2 мм рт. ст.	1,5938	1,0038
	9	5	88	191	103				
	10	10	82	131	49				
	11	25	60	108	48				
	12	45	43	92	49				
	13	65	18	80	62				
	14	100	2	69	67				
	—	—	—	—	—				
3-ацетил-9-октилкарбазол (А90К) 	—	—	—	—	—	26	237÷240° при 4÷5 мм рт. ст.	—	—

вязкостной характеристикой придают пластикам на их основе плохую морозостойкость [5].

Из табл. 1 следует, что T_c , T_T и интервал эластичности изменяются в зависимости от содержания пластификатора в пластике нелинейно. Небольшие добавки пластификатора (до 2 весовых процентов) снижают T_c и T_T очень резко, оставляя величину интервала эластичности без изменения. Дальнейшее добавление пластификатора (до 5%) сильно повышает температуру текучести (даже превосходя величину T_T исходного полимера), при этом температура стеклования остается без изменения, или тоже немного увеличивается. Затем, с дальнейшим добавлением пластификатора, T_c и T_T падают, и интервал эластичности при некоторой концентрации достигает максимальной величины, после чего снова сужается.

Нами была сделана попытка с помощью рентгеноструктурного анализа выяснить явления, происходящие при пластификации. Рентгенограммы (рис. 4) были сняты на установке типа УРС-50-и, медный анод, $U_a = 25$ кВ; $J_a = 8$ мА. На рентгенограммах имеется два максимума при $2\theta = 16^\circ$ и при $2\theta = 24^\circ$. Рентгенограммы показывают, что в структуре пластика при увеличении содержания пластифицирующей жидкости происходят изменения.

Добавки пластификатора до 2 процентов сильно снижают межмолекулярное взаимодействие, а следовательно, и общую вязкость системы. Это приводит к дополнительной кристаллизации, упорядочению структуры — максимумы на рентгенограммах 2 и 3 (рис. 4) становятся более резкими, чем у чистого ПВХ.

При добавлении пластификатора максимумы сдвигаются в сторону больших углов, что соответствует уменьшению межплоскостного расстояния, отвечающего этим максимумам. При этом малые добавки пластификаторов вызывают изменения главным образом максимума при 24° , а большие — изменение максимума при 16° . Если полагать, что максимумы соответствуют надмолекулярной структуре полимера [6], то тогда явления, происходящие при добавках пластификатора до 2,5% и выше, можно объяснить дополнительным упорядочением молекул внутри пачек и упорядочением пачек в объеме образца, что вызывает уплотнение вещества, некоторое повышение T_c при 5 в% и рост температуры текучести, на которую влияют процессы кристаллизации, что подтверждает выводы В. А. Каргина о дополнительной кристаллизации полимера при малых добавках пластификатора [7]. При дальнейшем увеличении содержания пластификатора общая вязкость системы падает, T_c и T_T также падают. Не поддается объяснению то обстоятельство, что резко максимум при 16° при этом увеличивается (рис. 4, рентгенограммы 5, 7, 8, 10, 12). При очень больших количествах пластификатора максимумы снова размываются (рис. 4, рентгенограммы 9, 11, 13, 12) — жидкость разрушает кристаллические образования, система все более походит на раствор полимера в пластификаторе, вследствие чего температурный интервал эластичности сужается.

Таким образом, рентгеноструктурный анализ позволяет объяснить повышенную температуру стеклования и температуру текучести для пластиков с малым (2 вес.%) содержанием пластификатора.

На рис. 5 и 6 показаны кривые зависимости ρ_v (объемного сопротивления) от температуры и спада тока со временем для изученных жидкостей. Кривые сняты на гальванометрической установке при $U = 100$ в методом непосредственного отклонения. 9-октилкарбазол имеет большее сопротивление, чем ДБС, особенно при комнатной температуре. Это частично объясняется большей его вязкостью по сравнению с ДБС. 3-ацетил-9-октилкарбазол имеет очень низкое сопротивление (около 10^8 ом, см при 100°C), что делает его непригодным для при-

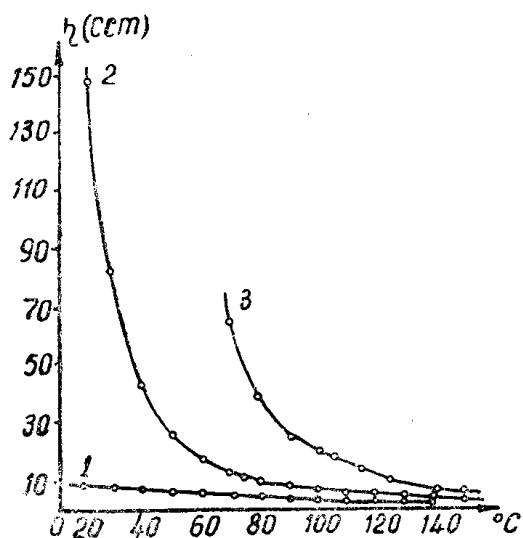


Рис. 3. Зависимость вязкости от температуры для жидкости (в сантипуазах): 1 — ДБС; 2 — 9-октилкарбазол; 3 — 3-ацетил-9-октилкарбазол.

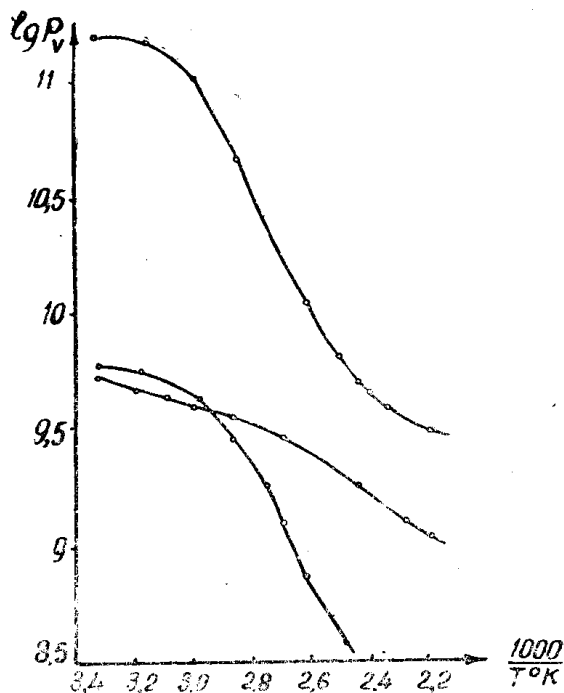


Рис. 5. Зависимость удельного объемного сопротивления от температуры для жидкостей: 1 — ДБС; 2 — 9-октилкарбазол; 3 — 3-ацетил-9-октилкарбазол.

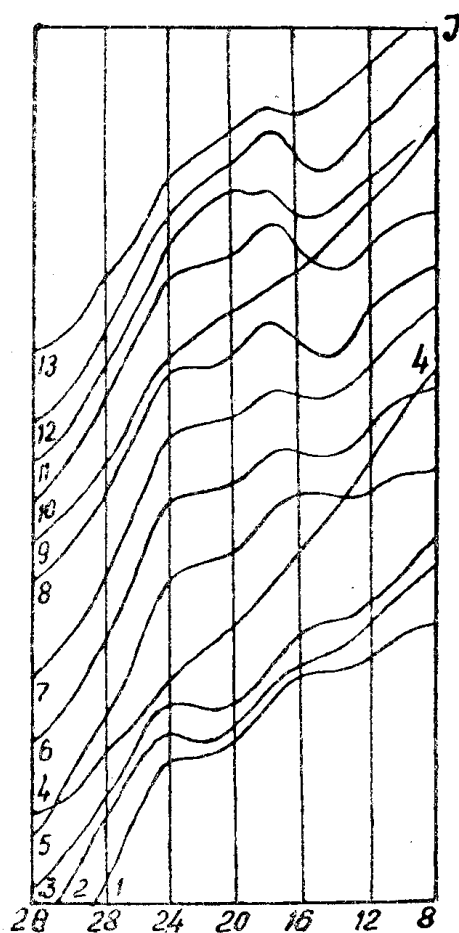


Рис. 4. Рентгенограммы:

- 1 — чистый ПВХ;
- 2 — ПВХ + 2% ДБС;
- 3 — ПВХ + 2% 9-ОК;
- 4 — ПВХ + 5% 9-ОК;
- 5 — ПВХ + 10% 9-ОК;
- 6 — ПВХ + 25% ДБС;
- 7 — ПВХ + 25% 9-ОК;
- 8 — ПВХ + 45% ДБС;
- 9 — ПВХ + 45% 9-ОК;
- 10 — ПВХ + 65% ДБС;
- 11 — ПВХ + 65% 9-ОК;
- 12 — ПВХ + 100% ДБС;
- 13 — ПВХ + 100% 9-ОК.

менения в качестве пластификатора. Низкое его сопротивление обуславливается большей полярностью по сравнению с 9-октил-карбазолом, благодаря ацетильной группе. По той же причине у 3-ацетил-9-октилкарбазола ток спадает со временем медленнее (около 10 мин), чем у 9-октилкарбазола.

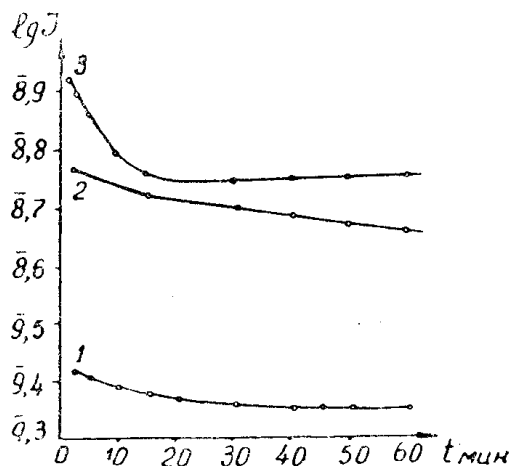


Рис. 3. Спадание тока со временем для жидкостей: 1 — 9-октилкарбазол; 2 — ДБС; 3 — 3-ацетил-9-октилкарбазол.

Выводы

1. Изучено пластифицирующее действие 9-октил- и 3-ацетил-9-октилкарбазолов на поливинилхлорид. Изученные жидкости не могут быть применены в качестве пластификаторов вследствие плохой совместимости с поливинилхлоридом и недостаточной морозостойкости пластикатов на основе этих жидкостей.

2. Рентгеноструктурный анализ дал возможность выявлять некоторые структурные изменения, обусловленные пластификацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Соколова, Г. Л. Слонимский. Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, 6, 1961.
2. Х. Л. Лельчук, В. И. Седлис. ЖПХ, 30, 412, 1957.
3. К. Андрианов и Д. Кардашев. Практические работы по искусственным смолам и пластмассам. ГХИ, 1946.
4. Б. И. Юдкин. Кандидатская диссертация. Новосибирск, 1962.
5. Э. Н. Борг. Технология синтетических пластмасс. ГХИ, 1954.
6. А. И. Китайгородский. Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, 6, 1961.
7. В. А. Каргин и др. Колл. ж. 19, 142, 1957.