

06.4;15.2

## Исследование некоторых низкотемпературных характеристик пластификаторов на основе этиленгликоля

© С.М. Путис, А.Ю. Мершин, С.А. Душенок

Специальное конструкторско-технологическое бюро „Технолог“,  
Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: sergey\_mi79@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 июля 2022 г.

В окончательной редакции 19 ноября 2022 г.

Принято к публикации 21 ноября 2022 г.

Представлены результаты, полученные при изучении низкотемпературных характеристик диолов (этиленгликоль и его производные) и их нитроэфиров методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что исследованные соединения характеризуются температурами стеклования в интервале от  $-73$  до  $-103^{\circ}\text{C}$ , при этом этиленгликоль и его динитрат отличаются от остальных соединений наличием температур кристаллизации и плавления в условиях эксперимента.

**Ключевые слова:** дифференциальная сканирующая калориметрия, этиленгликоль и его производные, температура стеклования.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.03.54457.19323

В зависимости от области применения полимерных материалов и придания им определенных характеристик (твердости, хрупкости, термостабильности и пр.) в них вводят различные пластификаторы, как правило обладающие намного меньшей молекулярной массой (ММ) по сравнению с полимерами [1,2]. Для получения необходимых свойств конечного изделия содержание пластификатора в смесях с полимерами может составлять от 5 до 90% [3]. Пластификаторы применяются в различных областях промышленности. В качестве примера можно привести использование энергонасыщенных пластификаторов при разработке смесевых твердых ракетных топлив, состоящих из окислителя, горючего и полимерного связующего [4]. К энергонасыщенным пластификаторам относят производные двух- или многоатомных спиртов (диолы, триолы и др.) [2], такие как нитраты (нитроглицерин, диэтиленгликоль динитрат, триэтиленгликоль динитрат или их смеси) [5], азидные и азидо-эфирные пластификаторы [4,6]. Основными требованиями, предъявляемыми к пластификаторам, являются хорошая химическая совместимость с полимерами и другими компонентами составов, низкая летучесть и токсичность и др. [7]. Однако одной из основных характеристик связующих (смесей полимеров с пластификаторами) является температура стеклования ( $T_g$ ). Как правило,  $T_g$  связующего не зависит от полимера, но определяется полярностью пластификатора. В зависимости от полярности пластификатора  $T_g$  смесей может подчиняться либо уравнению Фокса, Коучмана и Караша, либо уравнению Дженкеля–Хенсча [8]. Для данных уравнений основным параметром является  $T_g$  индивидуального полимера и пластификатора. Если в случае полимеров  $T_g$  является характерной особенностью, то в случае пластификатора  $T_g$  практически никогда не определялась [1,2], при

этом данных о  $T_g$  энергонасыщенных пластификаторов нет [3–6,9].

В настоящей работе исследованы низкотемпературные характеристики некоторых жидких пластификаторов (на основе этиленгликоля) методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) на приборе „Netzsch DSC214 Polyma“. Для исследования были выбраны этиленгликоль (ЭГ, образец № 1) и его производные: диэтиленгликоль (ДЭГ, образец № 3), триэтиленгликоль (ТЭГ, образец № 5), 1,2-пропиленгликоль (1,2-ППГ, образец № 7), этиленпропиленгликоль (ЭППГ, образец № 9), дипропиленгликоль (ДППГ, образец № 11), а также продукты их нитрования (динитраты): этиленгликоль динитрат (ЭГДН, образец № 2), диэтиленгликоль динитрат (ДЭГДН, образец № 4), триэтиленгликоль динитрат (ТЭГДН, образец № 6), 1,2-пропиленгликоль динитрат (1,2-ППГДН, образец № 8), этиленпропиленгликоль динитрат (ЭППГДН, образец № 10) и дипропиленгликоль динитрат (ДППГДН, образец № 12). Структуру и чистоту пластификаторов подтверждали методами ЯМР-спектроскопии и газожидкостной хроматографии, отсутствие влаги определяли методом „Карла Фишера“. Низкотемпературные характеристики были определены в соответствии с методикой, описанной в [10], в температурном диапазоне от 25 до  $-140^{\circ}\text{C}$  со скоростью сканирования  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (в режимах охлаждения и нагревания). Было показано, что исследуемые пластификаторы при охлаждении не кристаллизуются (за исключением образцов № 1 и 2), а переходят из вязкотекучего в стеклообразное состояние и характеризуются температурой перехода. Обратный переход из стеклообразного в вязкотекучее состояние при нагревании переохлажденного образца характеризуется  $T_g$ . Результаты исследования выбранных пластификаторов приведены в таблице.

Молекулярная масса, температура переходов и изменение теплоемкости ( $\Delta C_p$ ) при охлаждении и последующем нагревании исследованных пластификаторов

| Номер образца | Пластификатор | ММ, g/mol | Температура перехода, °C |                      | $\Delta C_p$ , J/(g·K) |            |
|---------------|---------------|-----------|--------------------------|----------------------|------------------------|------------|
|               |               |           | Охлаждение               | Нагревание ( $T_g$ ) | Охлаждение             | Нагревание |
| 1             | ЭГ            | 62.07     | –                        | –                    | –                      | –          |
| 2             | ЭГДН          | 152.06    | –                        | –                    | –                      | –          |
| 3             | ДЭГ           | 106.12    | –100                     | –96                  | 0.840                  | 0.872      |
| 4             | ДЭГДН         | 196.10    | –89                      | –84                  | 0.680                  | 0.814      |
| 5             | ТЭГ           | 150.17    | –98                      | –90                  | 0.867                  | 0.911      |
| 6             | ТЭГДН         | 240.16    | –84                      | –78                  | 0.810                  | 0.943      |
| 7             | 1,2-ПГ        | 76.09     | –108                     | –103                 | 0.620                  | 0.767      |
| 8             | 1,2-ПГДН      | 166.06    | –104                     | –97                  | 0.613                  | 0.603      |
| 9             | ЭПГ           | 120.08    | –89                      | –83                  | 0.770                  | 0.798      |
| 10            | ЭПГДН         | 210.12    | –93                      | –87                  | 0.750                  | 0.716      |
| 11            | ДПГ           | 134.09    | –80                      | –73                  | 0.670                  | 0.704      |
| 12            | ДПГДН         | 224.14    | –94                      | –90                  | 0.603                  | 0.601      |

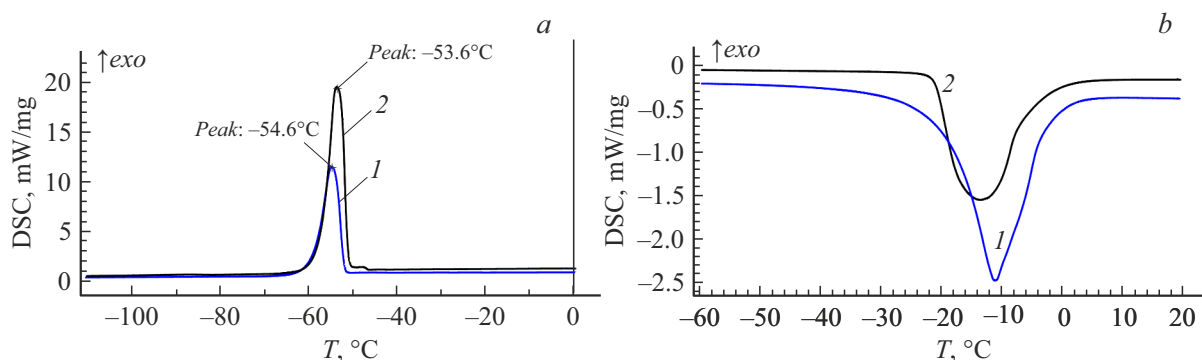


Рис. 1. DSC образцов № 1 и 2 при охлаждении (а) и нагревании (б). Номера кривых соответствуют номерам образцов.

Из таблицы видно, что указанные диолы и их динитраты представляют собой соединения с различными ММ (от  $\sim 62$  до  $\sim 240$  g/mol) и довольно низкими температурами стеклования. Исключение составляют образцы № 1 и 2, которые при охлаждении переходят в твердое кристаллическое состояние и характеризуются температурами кристаллизации (при охлаждении) и плавления (при нагревании) в условиях эксперимента (рис. 1).

Процесс кристаллизации переохлажденных образцов № 1 и 2 характеризуется сильными экзотермическими эффектами (рис. 1, а). Энтальпия кристаллизации  $\Delta H_{cr}$  образцов составляет 136.7 и 86 J/g соответственно. В условиях последующего нагревания (рис. 1, б) для указанных образцов наблюдается эндотермический эффект (энтальпия плавления  $\Delta H_m$  составляет  $-154.9$  и  $-116.1$  J/g) при температуре начала плавления  $-20.2$  и  $-13.7^\circ\text{C}$  (для образцов № 1 и 2 соответственно).

В свою очередь образцы № 3 и 4 при охлаждении не кристаллизуются и переходят из вязкотекучего состояния в стеклообразное (рис. 2, а) при температурах  $-100$  и  $-89^\circ\text{C}$  соответственно (см. таблицу).

Однако при нагревании за температурой  $T_g$  (см. таблицу и рис. 2, б) у переохлажденных образцов № 3 и 4 наблюдаются интенсивные экзотермические эффекты, обусловленные процессами кристаллизации ( $\Delta H_{cr} = 72.1$  и  $102.2$  J/g) при температурах  $-47$  и  $-26^\circ\text{C}$  соответственно. При дальнейшем нагревании следует эндотермический эффект, обусловленный плавлением.  $\Delta H_m$  для образцов № 3 и 4 составляет  $-112.6$  и  $-105.8$  J/g соответственно. Отсутствие кристаллизации на стадии охлаждения этих образцов обусловлено большей ММ, чем для образцов № 1 и 2, и разветвленностью молекул. Кристаллизация и плавление переохлажденных образцов № 3 и 4 при нагревании (от  $-140$  до  $25^\circ\text{C}$ ) являются характерной особенностью этих соединений.

Остальные диолы и их динитраты (образцы № 5–12) характеризуются только температурами переходов как при охлаждении, так и при нагревании ( $T_g$ ) (рис. 3).

Переходы всех образцов характеризуются изменением теплоемкости системы в диапазоне  $0.603$ – $0.867$  J/(g·K) (при охлаждении) и  $0.601$ – $0.943$  J/(g·K) (при нагревании). Следует отметить, что образцы № 7 и 8 не кристаллизуются и не плавятся даже при нагревании

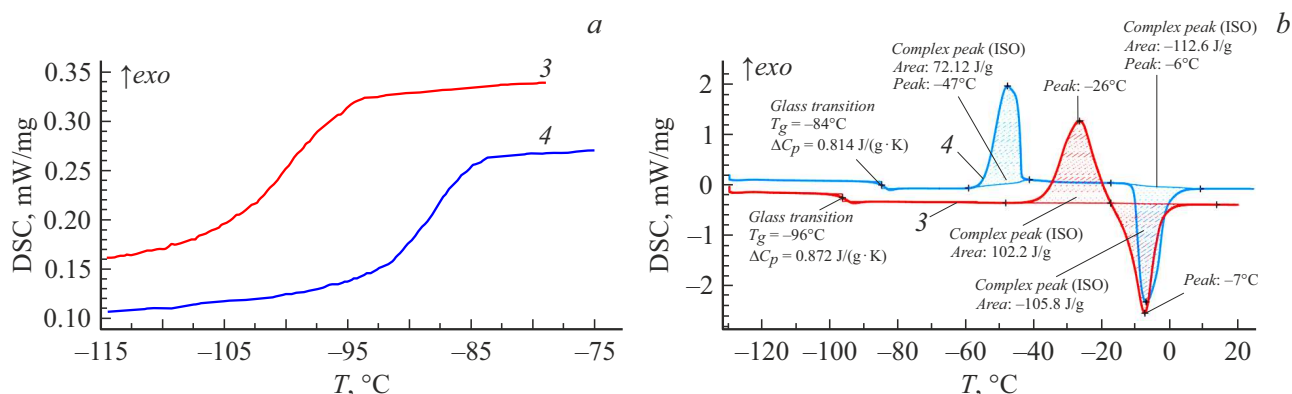


Рис. 2. DSC образцов № 3 и 4 при охлаждении (а) и нагревании (б). Номера кривых соответствуют номерам образцов.

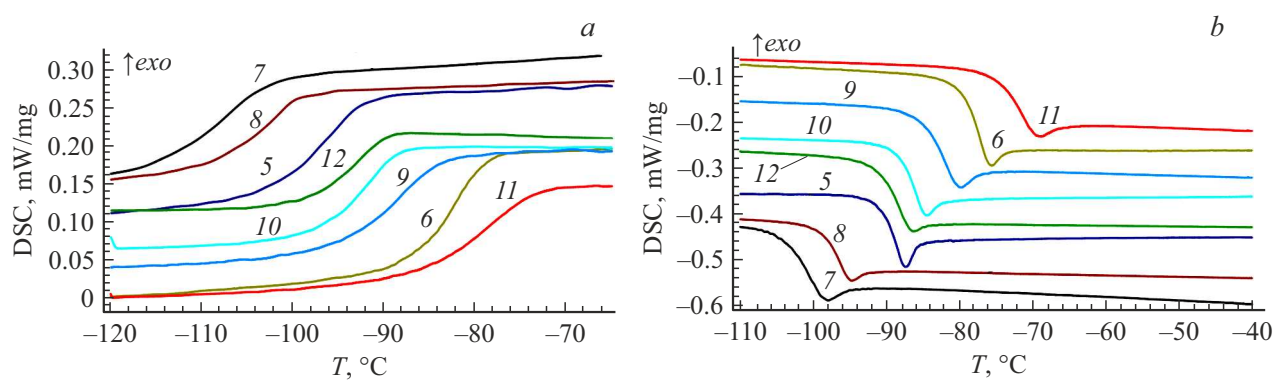


Рис. 3. DSC образцов № 5–12 при охлаждении (а) и нагревании (б). Номера кривых соответствуют номерам образцов.

из переохлажденного состояния, что объясняется, вероятно, структурой данных соединений и наличием метильной группы в их молекулах. Кроме того, образцы диолов № 9 и 11 в отличие от остальных исследованных диолов имеют более высокие температуры стеклования по сравнению с их динитратами (образцы № 10 и 12) (см. таблицу).

Таким образом, методом DSC изучены низкотемпературные характеристики пластификаторов на основе этиленгликоля и их динитратов. Показано, что этиленгликоль и этиленгликоль динитрат кристаллизуются и не переходят в стеклообразное состояние. Диэтиленгликоль и его динитрат при охлаждении не кристаллизуются, переходят из вязкотекучего состояния в стеклообразное. При последующем нагревании из переохлажденного состояния ДЭГ и ДЭГДН характеризуются температурой стеклования, однако в условиях дальнейшего нагревания подвержены кристаллизации с последующим плавлением. Остальные диолы (ТЭГ, 1,2-ПГ, ЭПГ и ДПГ) и их динитраты (ТЭГДН, 1,2-ПГДН, ЭПГДН и ДПГДН) имеют только переходы из вязкотекучего состояния в стеклообразное (при охлаждении) и обратно (при нагревании) без процессов кристаллизации и плавления.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Р.С. Берштейн, В.И. Кирилович, Ю.Е. Носовский, *Пластификаторы для полимеров* (Химия, М., 1982).
- [2] К. Тиниус, *Пластификаторы*, под ред. Е.Б. Тростянской (Химия, М., 1964). [K. Thinius, *Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher* (Leipzig, 1961).].
- [3] Д.М. Бадгужар, М.Б. Талавар, В.Е. Зарко, П.П. Махуликар, *Физика горения и взрыва*, **53** (4), 3 (2017). DOI: 10.15372/FGV20170401 [D.M. Badgujar, M.B. Talawar, V.E. Zarko, P.P. Mahulicar, *Combust. Explos. Shock Waves*, **53** (4), 371 (2017). DOI: 10.1134/s0010508217040013].
- [4] В.В. Бестужева, С.А. Душенок, М.А. Ищенко, И.В. Крауцлиш, Н.В. Сиротинкин, А.В. Васильев, *Изв. СПбГТИ (ТУ)*, № 21 (47), 93 (2013).
- [5] R.J. Buszek, D. Soto, J.M. Dailey, S. Bolden, T.L. Tall, L.M. Hudgens, C.A. Marshall, J.A. Boatz, G.W. Drake, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **43** (2), 115 (2018). DOI: 10.1002/prep.201700203
- [6] N. Sheibani, N. Zohari, R. Fareghi-Alamdari, *Dalton Trans.*, **49** (36), 12695 (2020). DOI: 10.1039/d0dt02250k
- [7] *Handbook of plasticizers*, ed. by G. Wypych, 3rd ed. (ChemTec Publ., Toronto, 2017).

- [8] Д.С. Рыбалко, Д.А. Кузнецов, Н.Н. Ильичева, К.А. Пчелинцев, *Успехи химии и хим. технологии*, **XXXIV** (9), 114 (2020).
- [9] G. Wang, Y. Xu, W. Zhang, X. Gong, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, **16** (2), 194 (2019). DOI: 10.22211/cejem/109761
- [10] *Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Ч. 2. Определение температуры стеклования*, ГОСТ Р 55135–2012 (ИСО 11357-2:1999)