

УДК 678.01 : 53+678.74

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

И. Н. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман

Известно, что для поливинилхлорида (ПВХ) наблюдается две области прохождения тангенса угла диэлектрических потерь через максимум: один в твердом стеклообразном состоянии, другой — в высокозластическом. Михайлов [1] определяет первую из них как дипольно-радикальные, вторую — как дипольно-эластические потери. При этом дипольно-радикальные потери связаны с ориентацией полярных радикалов цепи, а дипольно-эластические — с ориентацией полярных сегментов макромолекул.

Введение в полимер пластификаторов приводит к сдвигу максимума дипольно-эластических потерь в область более низких температур, что связывается с уменьшением межмолекулярных взаимодействий в полимере.

Исследование влияния пластификации ПВХ на тангенс угла дипольно-эластических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) проведено рядом авторов [2—4]. Ими показано, что между температурой области максимума $\operatorname{tg} \delta$ и количеством пластификатора в полимере имеет место линейная зависимость. Отклонение от этой зависимости наблюдается лишь при очень большом содержании пластификатора в ПВХ (например, при 60 вес. % дигидрофталата и 75 вес. % трикрезилфосфата). При этом отклонение от прямолинейности совпадает с началом появления несимметричности кривой зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от температуры.

Представляло интерес провести исследование $\operatorname{tg} \delta$ ПВХ, пластифицированного как внутрипачечными, так и промежуточными между внутри- и межпачечными пластификаторами. Как было показано [5], в качестве последних для ПВХ могут служить этилстеарат (ЭС) и касторовое масло (КМ), которые и были выбраны для исследования. Внутрипачечным пластификатором служил диоктилфталат (ДОФ).

Исследовали суспензионный ПВХ промышленной марки ПФ-4. Пластификаторы вводили в полимер в растворе этилового спирта с последующим выпариванием последнего. Сухую смесь прогревали в течение 1 часа при 100° для полного поглощения пластификаторов. Измерения проводили на прессованных дисках диаметром 70 мм, толщиной 1 мм. Электроды из алюминиевой фольги припрессовывали во время изготовления образцов. $\operatorname{tg} \delta$ определяли на мосте МЛЕ-1 прямым методом в диапазоне частот 400—20 000 гц. Подъем температуры осуществляли с постоянной скоростью 0,8 град/мин.

Некоторые кривые зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от температуры при различном содержании ДОФ при частоте 1 кг/с показаны на рис. 1. При увеличении содержания ДОФ в ПВХ максимум $\operatorname{tg} \delta$ смещается в область более низких температур, абсолютная величина его уменьшается и он становится более широким. При этом зависимость температуры области максимума $\operatorname{tg} \delta$ от содержания ДОФ прямолинейна. (кривая 1 рис. 2).

На рис. 3 приведены некоторые кривые зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от температуры при различном содержании ЭС и ПВХ при частоте 1 кгц. При увеличении количества ЭС до 7,5% максимум $\operatorname{tg} \delta$ смещается в область более низких температур. Более высокое содержание ЭС в полимере не изменяет температурной области максимума диэлектрических потерь. При этом обращает на себя внимание тот факт, что абсолютная величина максимумов до содержания ЭС в количестве 7,5% не изменяется. Но, начиная с 7,5% ЭС, на кривых появляется несимметричность, которая по мере увеличения количества ЭС становится более четкой, и при 15% ЭС появляется второй максимум при 47° , который, по видимому, соответствует свободному ЭС. При этом величина первоначального максимума резко возрастает.

На рис. 2 (кривая 2) представлена зависимость температуры области максимума $\operatorname{tg} \delta$ от количества ЭС в ПВХ. Эта зависимость до 7,5% ЭС близка к линейной и практически совпадает с прямой для ДОФ. При содержании ЭС выше 7,5% кривая выходит на насыщение, что совпадает с началом появления несимметричности на кривой температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$.

На рис. 4 приведены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ при различном содержании КМ в ПВХ при частоте 1 кгц. Подобно ЭС, КМ сдвигает максимум $\operatorname{tg} \delta$ в область более низких температур до определенного предела,

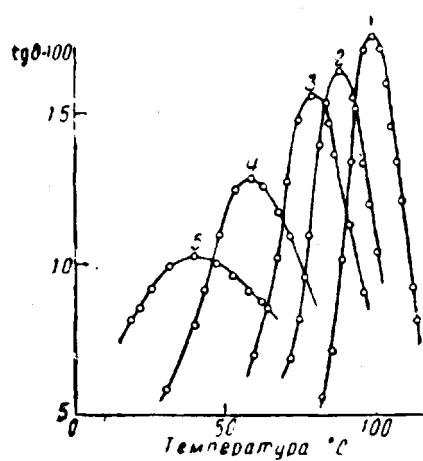


Рис. 1. Кривые зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для ПВХ с ДОФ:
1 — ПВХ, 2 — ПВХ с 5% ДОФ, 3 — ПВХ с 10% ДОФ, 4 — ПВХ с 20% ДОФ, 5 — ПВХ с 30% ДОФ. Частота 1 кгц

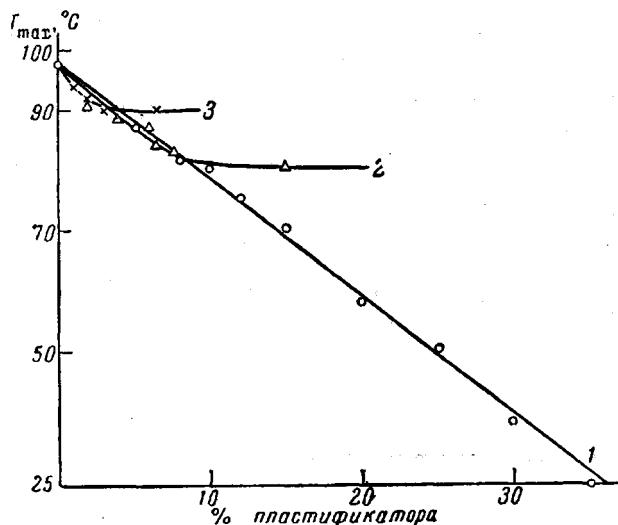


Рис. 2. Зависимость температуры области максимума $\operatorname{tg} \delta$ (T_{\max}) ПВХ от содержания пластификаторов:
1 — ПВХ с ДОФ, 2 — ПВХ с этилстеаратом, 3 — ПВХ с касторовым маслом. Частота 1 кгц

равного 3%. При 6,5% КМ в ПВХ на кривой появляется несимметричность, что совпадает с выходом кривой зависимости температуры максимума $\operatorname{tg} \delta$ от количества КМ на насыщение (кривая 3 рис. 2).

Изменение частоты не меняет характера кривых зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от температуры, а лишь сдвигает всю кривую в область более низких (при уменьшении частоты) или более высоких (при увеличении частоты) температур. На рис. 5 представлены зависимости температурной области максимума $\operatorname{tg} \delta$ (T_{\max}°) от частоты (f).

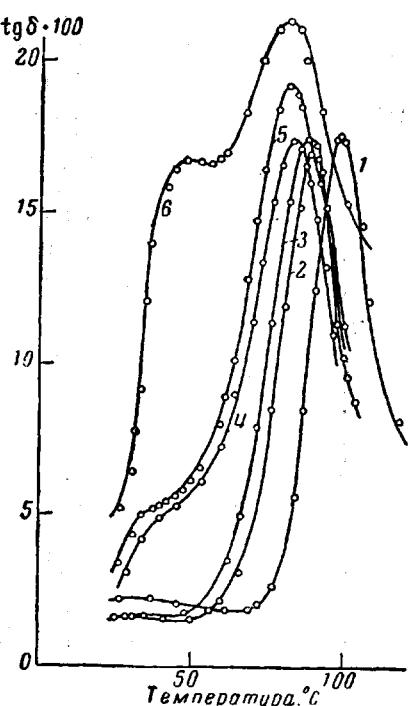


Рис. 3

Рис. 3. Кривые зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для ПВХ с этилстеарином:
1 — ПВХ, 2 — ПВХ с 4% ЭС, 3 — ПВХ с 6% ЭС, 4 — ПВХ с 7,5% ЭС, 5 — ПВХ с 9% ЭС,
6 — ПВХ с 15% ЭС. Частота 1 кгц

Рис. 4. Кривые зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для ПВХ с касторовым маслом:

1 — ПВХ, 2 — ПВХ с 2% КМ, 3 — ПВХ с 6,5% КМ, Частота 1 кгц



Рис. 4

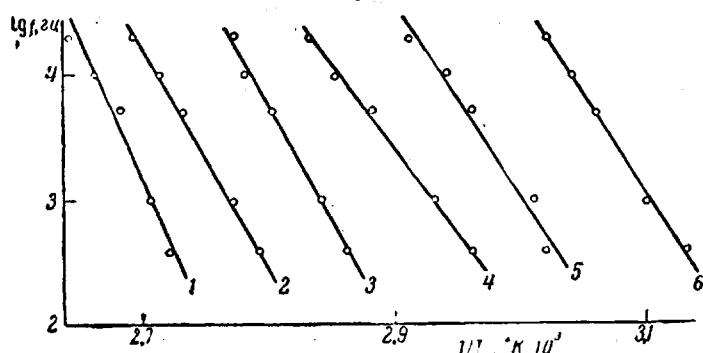


Рис. 5. Зависимость $\operatorname{lg} f, \text{кг}$ от $1/T_{\max}^{-1}, \text{К}^{-1}$:

1 — ПВХ, 2 — ПВХ + 5% ДОФ, 3 — ПВХ + 10% ДОФ, 4 — ПВХ +
+ 15% ДОФ, 5 — ПВХ + 20% ДОФ, 6 — ПВХ + 25% ДОФ

в координатах $\operatorname{lg} f — (1/T_{\max}^{-1}, \text{К})$ для различного содержания ДОФ (от 0 до 25%). Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые. Из наклона этих прямых определяли кажущиеся энергии активации (U). Как видно из рис. 6 (кривая 1), U уменьшается по мере добавления ДОФ, что связано, по-видимому, с уменьшением межмолекулярных взаимодействий в ПВХ по мере добавления ДОФ.

Интересно сравнить кривые зависимости T_{\max}° от содержания пластификаторов в ПВХ с аналогичными кривыми для температуры стеклования (T_c), которые определяли термомеханическим методом [5]. Они существенно различны. Так, кривая для ДОФ на рис. 7 имеет излом в области 10% пластификатора, т. е. как раз тогда, когда полимер максимально упорядочен [6]. Такого искривления нет на кривой 1 рис. 2. Если первоначальные количества ЭС и КМ снижают T_c значительно сильнее ДОФ, то на рис. 2 начальные участки трех кривых практически совпадают. Изменяя скорости нагревания при снятии термомеханических кривых от 0,3 до 15 град/мин., можно определить зависимость T_c от скорости нагревания при различном содержании ДОФ. На рис. 8 приведены эти результаты в координатах $\lg v - (1/T_c \text{ K})$, где v — скорость нагревания в град/сек. Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые, из наклона которых можно определить кажущуюся энергию активации [7]. Как видно из рис. 6 (кривая 2), кажущаяся энергия активации проходит через максимум при 5% ДОФ. Такое различие кривых на рис. 2, 6 и 7 можно объяснить тем, что дипольно-эластические потери связаны с ориентацией полярных сегментов макромолекулы,

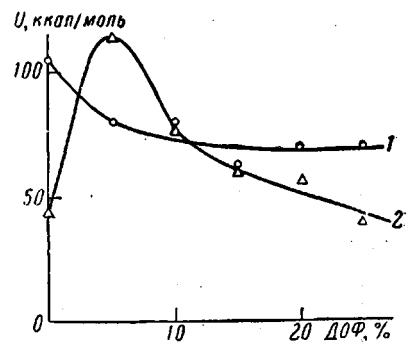


Рис. 6. Зависимость U от содержания ДОФ в ПВХ:
1 — для диэлектрических измерений,
2 — для термомеханических измерений

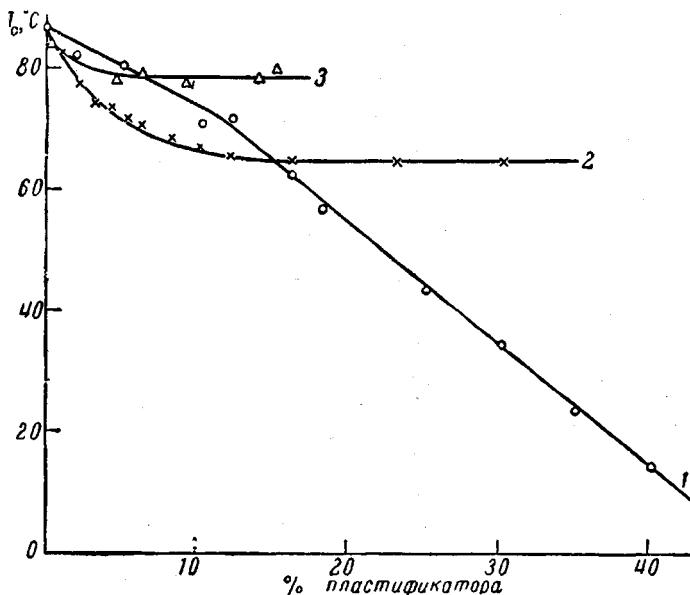


Рис. 7. Зависимость T_c от содержания пластификаторов в ПВХ:
1 — ПВХ с ДОФ, 2 — ПВХ с ЭС, 3 — ПВХ с КМ.

а термомеханические кривые связаны с механической деформацией полимера, которая, по-видимому, определяется подвижностью не только сегментов макромолекул, но и элементов надмолекулярных структур. Пользуясь этими представлениями, можно предположить, что ЭС и КМ частично проникают внутрь первичных структурных образований (пачек), а частично внедряются между ними, облегчая этим подвижность этих структур

друг относительно друга. Поэтому ЭС и КМ более резко снижают T_c , определенную термомеханическим методом, чем ДОФ, небольшие количества которого, по-видимому, проникают уже внутрь пачек. Излом на кривой зависимости T_c от количества ДОФ при 10% последнего и максимум кажущейся энергии активации в области 5% ДОФ связаны, по-видимому, с тем, что рост упорядоченности структуры полимера сопровождается уменьшением подвижности элементов структуры. Поэтому при малых добавках ДОФ T_c падает медленно, а затем, когда структуры начинают разрушаться пластификатором, более быстро, и кажущаяся энергия активации, проходя через максимум, начинает уменьшаться.

Совпадение начальных участков всех трех кривых на рис. 2 объясняется тем, что дипольно-эластические потери определяются ориентацией полярных сегментов макромолекулы, что в свою очередь связано с межмолекулярными взаимодействиями в полимере. Все три пластификатора блокируют полярные группы полимерной цепи (внутри или на поверхности пачек), а поэтому уменьшают межмолекулярные взаимодействия и перемещают максимум $\lg \delta$ в сторону более низких тем-

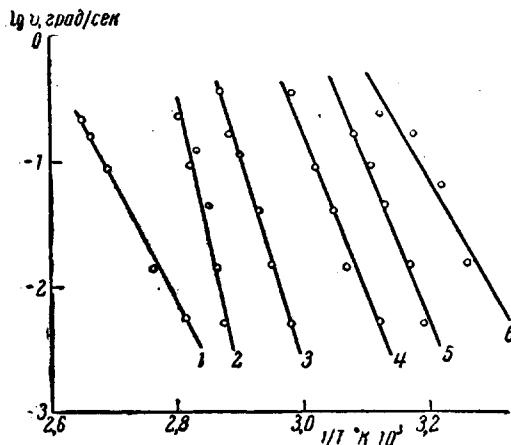


Рис. 8. Зависимость $\lg \nu$, град/сек от $1/T_c$, $^{\circ}\text{K}$
1 — ПВХ, 2 — ПВХ + 5% ДОФ, 3 — ПВХ + 10% ДОФ,
4 — ПВХ + 15% ДОФ, 5 — ПВХ + 20% ДОФ,
6 — ПВХ + 25% ДОФ

ператур пропорционально количеству пластификатора в полимере. Отклонение кривых 2 и 3 на рис. 2 от прямолинейности связано с началом несовместимости системы.

Авторы выражают признательность Г. П. Михайлову за ценные советы.

Выходы

Показано, что для пластифицированного ПВХ зависимости температуры стеклования и кажущейся энергии активации от содержания пластификаторов существенно различны для разных методов измерения (метод диэлектрических потерь и термомеханический метод).

Высказывается предположение, что это различие вызывается тем, что дипольно-эластические потери связаны с ориентацией полярных сегментов цепи, а деформация полимера в случае термомеханических измерений определяется не только подвижностью сегментов цепей, но и элементов надмолекулярных структур.

Поступила в редакцию
30 III 1963

ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Михайлов, Ж. техн. физики, 21, 1395, 1954.
- G. Thurn, F. Würstlin, Kolloid-Z., 156, 21, 1958.
- F. Würstlin, Kolloid-Z., 113, 18, 1949.
- О. О. Нартман, Kolloid-Z., 148, 30, 1956.
- И. Н. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, Л. П. Игнатьева, Высокомолек. соед., 5, 1850, 1963.
- И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 6, 51, 1964.
- Г. М. Бартенев, И. А. Лукьянов, Ж. физ. химии, 29, 1487, 1955.

DIELECTRIC PROPERTIES OF PLASTICIZED POLYVINYLCHLORIDE

I. N. Razinskaya, P. V. Kozlov, B. P. Shtarkman

Summary

The temperature dependence of the dielectric losses tangent ($\text{tg } \delta$) for polyvinyl with various plasticizer contents has been investigated. The dependence of the temperature of the region of $\text{tg } \delta$ maxima and the apparent activation energy upon the plasticizer content has been compared with a similar dependence for the glass temperature and the apparent activation energy as determined thermomechanically. Their difference is explained by the fact that dipole-elastic losses are associated with orientation of the polar segments of the macromolecules, whereas deformation during recording of the thermomechanical curves is determined by the mobility of the segments of the macromolecules and elements of supermolecular structure.