

УДК 678.01:53-678.746

ВЛИЯНИЕ ТИПА ПЛАСТИФИКАЦИИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ПОЛИСТИРОЛА

С. Н. Колесов

В настоящее время на основании представления о глобулярно-пачечной структуре полимеров [1] по-иному рассматривается механизм их пластификации. Различают пластификацию молекулярную (внутрипачечную), структурную (межпачечную) и сочетание этих крайних типов [2—6]. Указанные типы пластификации по-разному влияют на положение точек перехода полимеров из одного физического состояния в другое. Влияние молекулярной пластификации на температуру стеклования (T_c) полимеров, в том числе полистирола [7—13], изучено достаточно полно. На молекулярном уровне рассмотрен механизм пластификации полимеров и найдены эмпирические правила зависимости эффекта пластификации от количества введенного пластификатора [8, 11, 12]. Вопрос о влиянии структурной пластификации на диэлектрические свойства полимеров изучен недостаточно. В литературе мы нашли всего лишь одну работу [5], в которой у поливинилхлорида была рассмотрена зависимость положения максимума тангенса угла диэлектрических потерь от количества введенного структурного пластификатора. К сожалению, в этой работе не была рассмотрена зависимость кажущейся энергии активации дипольно-эластической релаксации (U) поливинилхлорида от степени его структурной пластификации.

Представляло интерес провести исследование зависимости времен дипольно-эластической релаксации (τ), T_c и U полистирола от количества и типа введенного пластификатора.

Методика исследования

Исследовали блочный полистирол (ПС), имевший молекулярный вес, измеренный вискозиметрическим способом, равный 260 000. В качестве молекулярного пластификатора использовали толул (Т) и стирол (С); последний имел молекулярный вес, измеренный криоскоическим способом, равный 137. Выбор в качестве молекулярного пластификатора С и Т был продиктован тем обстоятельством, что оба эти вещества могут практически присутствовать в электроизоляционном ПС, пластифицируя его. В качестве структурного пластификатора использовали касторовое масло (КМ), трансформаторное масло (ТрМ) и воду, присутствие которых также практически возможно в электроизоляционном ПС.

Образцы, содержащие С и Т, были получены путем прессования точно отвешенных количеств ПС и пластификатора и имели толщину в пределах от 0,1 до 0,25 мм. Образцы, содержащие структурный пластификатор (ТрМ и КМ), приготавливали из их бензольных растворов путем естественного испарения растворителя; полученные образцы имели толщину в пределах от 0,06 до 0,08 мм и высушивались в вакууме в течение ~20 час. при медленном подъеме температуры до 90°.

Измерения тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) производили при помощи моста «Орион КТС 1471/С» в диапазоне частот от 10^2 до 10^5 Гц и интервале температур от —5 до 160°. При температурах, ниже комнатной, измерения производили в вакууме. Температуру образцов измеряли при помощи термопары медь — константан. Фактор диэлектрических потерь определяли из выражения $\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot \operatorname{tg} \delta$.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Кривые зависимости ϵ'' от частоты у образцов ПС, содержащих различные весовые количества соответственно молекулярного и структурного пластификаторов, показывают, что как количество, так и тип введенного пластификатора влияют на положение и форму максимума ϵ'' ПС. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены кривые зависимости $\epsilon'' = \varphi(f)$, полученные при 121° , у образцов ПС с различным содержанием С, ТрМ и КМ. Аналогичные кривые были получены и при других температурах у образцов, содержащих различные количества С, Т, ТрМ, КМ и воды.

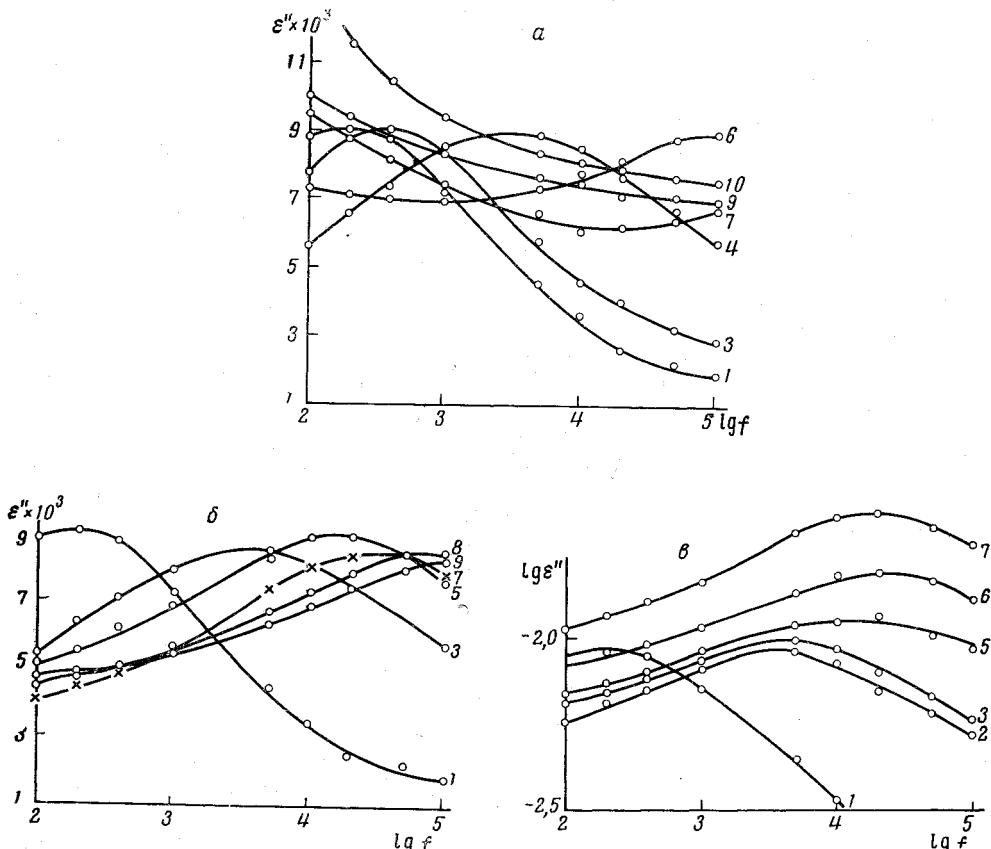


Рис. 1. Зависимость ϵ'' от частоты у образцов полистирола, содержащих различные количества: а — стирола, б — трансформаторного масла, в — касторового масла; температура измерения 121°

Содержание пластификатора, вес.%: 1 — 0; 2 — 0,5; 3 — 1; 4 — 3; 5 — 5; 6 — 8; 7 — 10; 8 — 15; 9 — 20; 10 — 30

Исследование кривых зависимости ϵ'' от частоты показывает, что в случае молекулярной пластификации положение частотного максимума ϵ'' ПС смещается в сторону высоких частот пропорционально количеству введенного пластификатора. В случае структурной пластификации существенное смещение положения максимума ϵ'' в сторону высоких частот происходит только с введением первых небольших порций ТрМ и КМ. Оба рассмотренных вида пластификации приводят к расширению максимума ϵ'' . При этом максимум ϵ'' значительно увеличивается с введением полярного пластификатора (КМ).

Зависимость логарифма частоты максимальных значений ϵ'' у исследованных образцов от обратной температуры представлена на рис. 2. Экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямые, экстрапо-

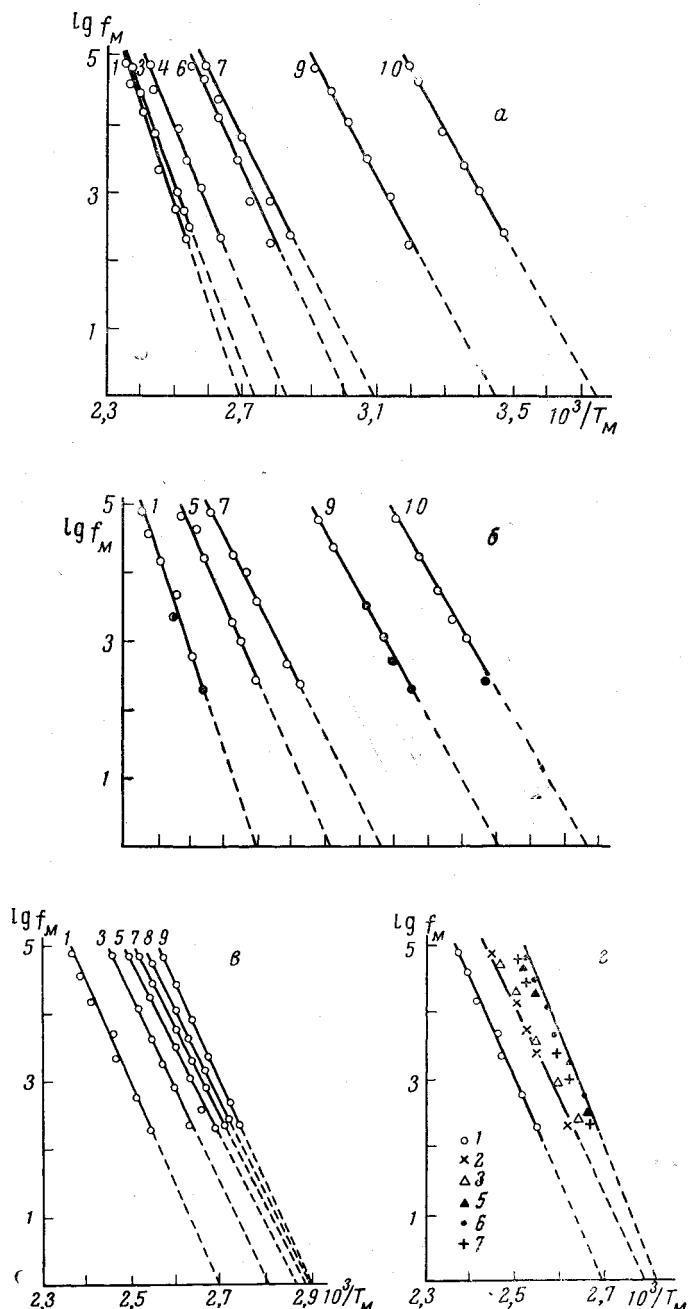


Рис. 2. Зависимость логарифма частоты максимума ε'' от обратной температуры у образцов полистирола, содержащих различные количества: *a* — стирола, *б* — толуола, *в* — трансформаторного масла, *г* — касторового масла

Содержание пластификатора, вес.%: 1 — 0; 2 — 0,5; 3 — 1; 4 — 3;
5 — 5; 6 — 8; 7 — 10; 8 — 15; 9 — 20; 10 — 30

ляющей которых к значению $f_m = 1$ гц диэлектрическим методом у каждого исследованного образца была установлена величина T_c . Изменение T_c у ПС, содержащего различные типы пластификатора, различное (рис. 3). В случае молекулярной пластификации T_c уменьшается пропорционально введенному количеству пластификатора, и кривая зависимости T_c от концен-

трации пластификатора имеет вид, аналогичный полученному в работе [7], в которой T_c ПС определяли по его потере эластичности. При структурной пластификации T_c уменьшается только с введением первых небольших порций пластификатора.

Для сравнения у образцов ПС, содержащих различные весовые количества соответственно молекулярного и структурного пластификаторов, величина T_c была определена ртутным дилатометром (рис. 4). Значения T_c , полученные дилатометрическим способом, удовлетворительно укладываются на кривые зависимости T_c от содержания соответствующего пластификатора, измеренные диэлектрическим способом (рис. 3).

Из угла наклона прямых рис. 2 у каждого исследованного образца ПС была определена величина его U . С увеличением содержания пластификатора U ПС вначале резко уменьшается до некоторой величины, после чего асимптотически приближается к постоянному значению (рис. 5). Аналогичная картина изменения U ПС от содержания в нем молекулярного пластификатора наблюдалась также в случае молекулярной пластификации поливинилхлорида [5] и нитропцеллюлозы [14].

Интересно отметить, что при структурной пластификации у некоторых образцов наблюдается заметное возрастание U . Наблюдаемый характер изменения τ , T_c и U у ПС в зависимости от содержания в нем пластификатора можно, по-видимому, объяснить следующим. Введенный в ПС молекулярный пластификатор разрушает все его надмолекулярные структурные образования [2, 6]. При этом в результате более сильного взаимодействия молекул пластификатора с молекулярными цепями ПС взаимосвязь между последними ослабевает, что, очевидно, и приводит к уменьшению как числа химиче-

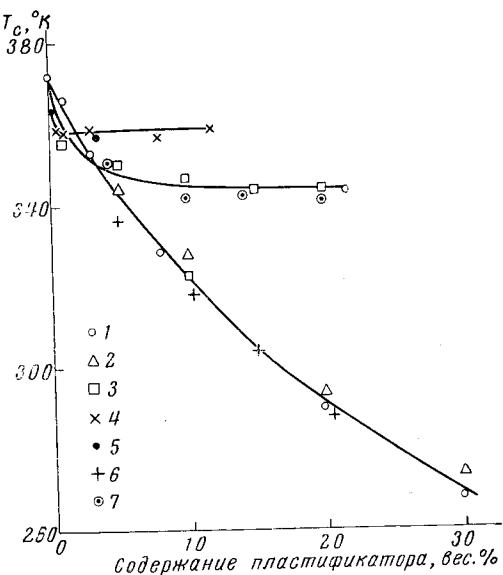


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования полистирола от типа и степени его пластификации

Использованный пластификатор: 1 — стирол; 2 — толуол; 3 — трансформаторное масло, 4 — касторовое масло, 5 — вода, 6 и 7 — значения T_c у образцов полистирола, соответственно пластифицированных стиролом и трансформаторным маслом, определенных дилатометрическим способом

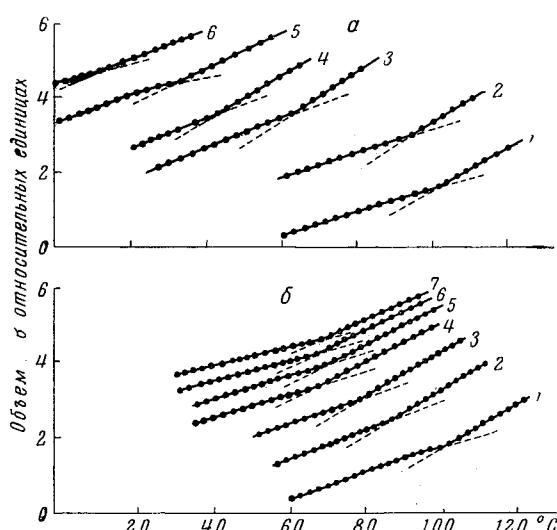


Рис. 4. Данные дилатометрических измерений образцов полистирола, содержащих различные количества: а — стирола, б — трансформаторного масла

Содержание пластификаторов, вес. %: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 5; 4 — 10; 5 — 15; 6 — 20; 7 — 22

ских звеньев в сегментах микромолекул, переходящих одновременно через потенциальный барьер, так и областей кооперативного движения сегментов [15, 16]. Уменьшение сегментов молекулярных цепей и их кооперативных областей увеличивает гибкость структурных элементов ПС и вызывает уменьшение его τ , T_c и U . Так как при введении определенного количества пластификатора в основном заканчивается экранирование релаксирующих структурных элементов, то с дальнейшим увеличением содержания пластификатора U ПС изменяется незначительно. Использованные нами молекулярные пластификаторы не имели большого различия в строении молекул, поэтому, как и следовало ожидать [8—10], полученные значения τ , T_c и U у образцов ПС в зависимости от содержания в них С и Т также имели небольшое отличие.

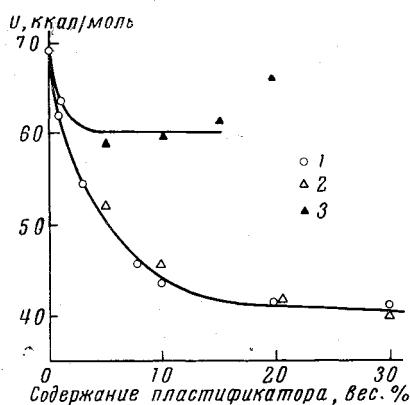


Рис. 5. Зависимость величины кажущейся энергии активации дипольно-эластической релаксации полистирола от типа и степени его пластификации

Использованный пластификатор: 1 — стирол, 2 — толуол, 3 — трансформаторное масло

разований в релаксационных процессах. Проведенный нами рентгеноструктурный анализ показал изменения в надмолекулярных образованиях ПС при структурной пластификации.

Выходы

1. Установлена картина изменения положения частотного максимума ε'' , температуры стеклования и величины кажущейся энергии активации дипольно-эластической релаксации у образцов полистирола в зависимости от количества и типа введенного пластификатора.

2. Показано, что кажущаяся энергия активации дипольно-эластической релаксации полистирола с увеличением содержания пластификатора вначале резко уменьшается, после чего асимптотически приближается к постоянному значению.

3. На основании представления о глобулярно-пачечной структуре полимеров, механизме их молекулярной и структурной пластификации и кооперативной подвижности сегментов высказано предположение, что дипольно-эластическая релаксация у полистирола определяется подвижностью не только сегментов молекулярных цепей, но и некоторых элементов его надмолекулярных структурных образований.

Ташкентский электротехнический
институт связи

Поступила в редакцию
15 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
2. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, А. И. Ананьев, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.

3. П. В. Козлов, Р. М. Асимова, А. Н. Перепелкин, Высокомолек. соед., 4, 124, 1962.
 4. И. Н. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, Л. П. Игнатьева, Высокомолек. соед., 5, 1850, 1963.
 5. И. Н. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 6, 516, 1964.
 6. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
 7. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, Докл. АН СССР, 43, 396, 1944.
 8. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 73, 967, 1950.
 9. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, В. Л. Берестова, Высокомолек. соед., 4, 803, 1962.
 10. А. А. Тагер, А. В. Суворова, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, Л. П. Топина, Высокомолек. соед., 4, 809, 1962.
 11. С. Н. Журков, Тр. II конф. по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР. М.—Л., 1945.
 12. С. Н. Журков, Р. И. Лерман, Докл. АН СССР, 47, 109, 1945.
 13. О. Вроенс, Ф. Н. Мюллер, Kolloid.-Z., 140, 121, 1955; 141, 20, 1955.
 14. С. Н. Колесов, Изв. АН УзССР, сер. физ.-мат. наук, 1966, № 4.
 15. Ф. Восхе, J. Appl. Phys., 26, 738, 1955.
 16. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи физ. наук, 1964, № 1, 63.
-

EFFECT OF THE TYPE OF PLASTIAZER ON POLYSTYRENE DIELECTRIC PROPERTIES

S. N. Kolesov

Summary

The position of the maximum of dipoleelastic loses and glass temperature of polystyrene are shifted to the lower temperatures in proportion to the amount of the plasticizer at molecular plasticization and only at very small plasticizer amounts at structural plasticization. At plastifying the apparent activation energy of polystyrene dipole-elastic relaxation is sharply decreased at the beginning and then asymptotically approached the constant value.