

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том VIII

1966

№ 8

УДК 678.01:53+678.743

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ
В ПЛАСТИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ

Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Д. М. Мирканилов

Исследованием диэлектрических потерь и проницаемости аморфных полярных полимеров значительно выше температуры стеклования (T_c) установлено [1], что в этих условиях в полимерах имеет место один процесс молекулярной релаксации. Отвечающие данному процессу дипольные потери по своим свойствам близки к дипольно-групповым. Данное заключение было сделано на основании анализа температурных зависимостей кажущейся энергии активации и ряда параметров, описывающих процесс установления дипольной поляризации, вычисленных из температурно-частотных зависимостей фактора потерь ϵ'' и диэлектрической проницаемости ϵ' .

Теоретическое рассмотрение процесса установления дипольной поляризации при $T \gg T_c$ также показало, что он в этих условиях может соответствовать процессу дипольно-групповой релаксации [2].

В целях дальнейшего изучения процессов молекулярной релаксации в полимерах при $T \gg T_c$ в настоящей работе излагаются результаты исследования диэлектрических потерь и проницаемости поливинилхлорида (ПВХ) и ПВХ, пластифицированного главным образом трикрезилфосфатом (ТКФ).

Явление пластификации использовано как метод изменения подвижности кинетических единиц, определяющих процесс установления дипольной поляризации.

Особенностью ПВХ является жесткая связь полярной группы с основной цепью макромолекулы. В связи с этим в характере дипольно-групповой релаксации в ПВХ следует ожидать особенно резкого проявления свойств дипольно-сегментальной релаксации.

В отличие от работы [3], в данном исследовании излагаются результаты изучения процесса дипольно-групповой релаксации в поливинилхлориде, пластифицированном полярным пластификатором — трикрезилфосфатом (ТКФ) и неполярным — дифенилом (ДФ) в широком температурно-частотном диапазоне.

Методика

Измерения ϵ' и ϵ'' поливинилхлорида и поливинилхлорида, пластифицированного 8, 20, 40 и 65% трикрезилфосфата, проводили в диапазоне частот от 1 до 10^{10} Гц в широком интервале температур. Для исследования был использован промышленный ПВХ, не подвергнутый специальной очистке. Введение пластификатора осуществляли смешиванием порошка ПВХ с раствором ТКФ в бензоле. Бензол удаляли сушкой смеси в вакууме при 50° до постоянного веса. Из приготовленной единовременно смеси прессованием изготавливали образцы для измерений для всей серии опытов одной концентрации ПВХ + ТКФ. Тем самым достигали постоянства концентраций ТКФ в ПВХ при измерениях на различных установках. Перед опытом образцы тщательно отжигали при 100° в течение 10—12 час. В исследованном интервале температур за-

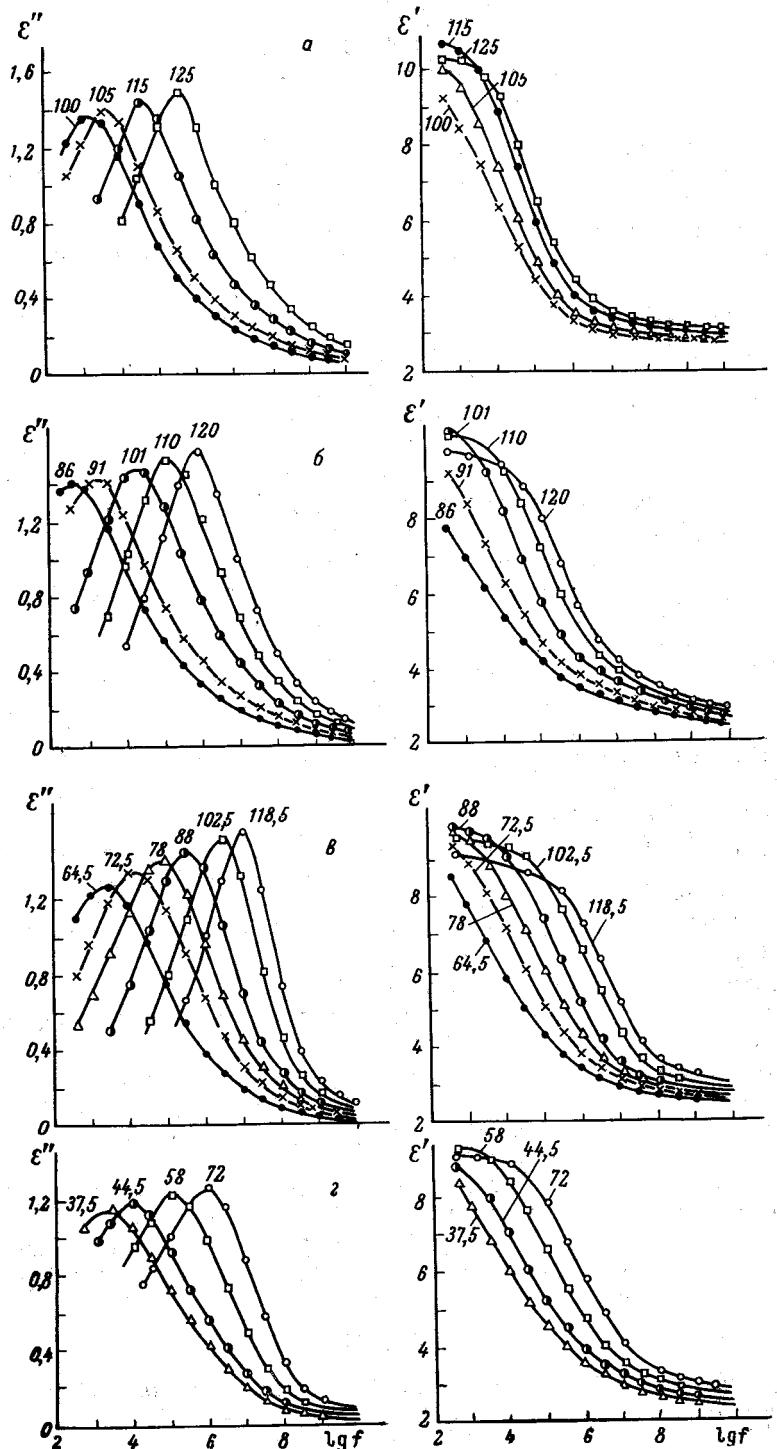


Рис. 1. Зависимость ϵ'' и ϵ' от частоты для поливинилхлорида, пластифицированного трикрезилфосфатом
Цифры у кривых отвечают $T, ^\circ\text{C}$: а — 100; б — 92; в — 80; г — 60%
ПВХ

метного изменения содержания ТКФ не наблюдалось. Последнее контролировали взвешиванием образцов до и после опыта, а также повторными измерениями ϵ'' и ϵ' ранее исследованных образцов.

В диапазоне частот 400— 10^7 Гц измерения выполнены на стандартных приборах. На частотах $4 \cdot 10^7$ — 10^{10} Гц использовали установки, описанные ранее [4, 5]. Исследование дипольно-групповой релаксации в диапазоне частот 1— 10^4 Гц выполнено одним из авторов в Институте пластмасс Немецкой Академии наук в Берлине.

Экспериментальные данные

а. Дипольно-сегментальная релаксация. На рис. 1 представлены экспериментальные данные по температурно-частотным зависимостям ϵ'' и ϵ' дипольно-сегментального процесса исследованных систем.

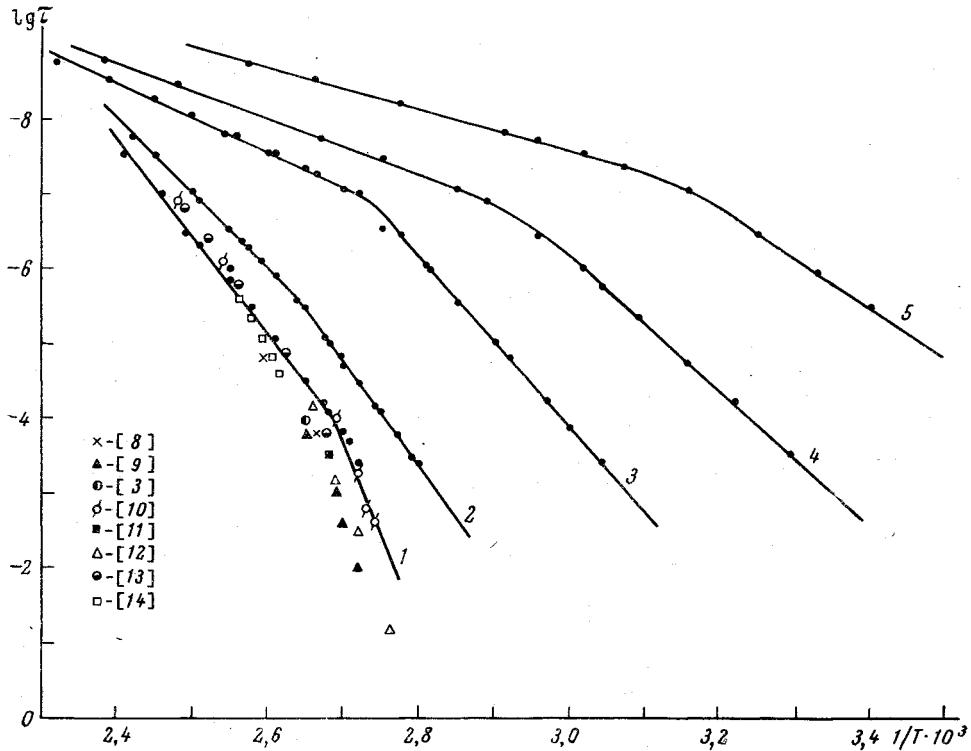


Рис. 2. Зависимость $\lg \tau$ от $1/T$:
1 — 100, 2 — 92, 3 — 80, 4 — 60, 5 — 35% ПВХ

Увеличение подвижности макромолекул при введении в ПВХ пластификатора выражается в смещении области максимума ϵ'' к более низким температурам. Как видно из рис. 1, величина ϵ_{\max}'' возрастает с увеличением температуры.

По температурно-частотным зависимостям ϵ' и ϵ'' , а также по данным круговых диаграмм [6] были рассчитаны температурные зависимости наиболее вероятных времен релаксации τ изученных систем. Температурные зависимости τ представлены в форме кривых $\lg \tau = \phi(1/T)$, где T — температура, °К. Кривые 1—5 (рис. 2) соответствуют изменению τ дипольно-сегментальной релаксации в зависимости от температуры для ПВХ, ПВХ + 8, 20, 40, 65% ТКФ. Кривая 5 построена по данным кривых $\epsilon'' = \phi(t)$: Следует отметить, что при концентрации ПВХ порядка 35% (65% ТКФ) на зависимости $\epsilon'' = \phi(t)$ имеют место две области максимума. Одна из них соответствует дипольно-сегментальным потерям пластифицированного ПВХ, вторая «связанному», как показано в [7], трикрезил-

фосфату. Наивероятнейшее τ дипольно-сегментального процесса для системы 35% ПВХ — 65% ТКФ определялось без разделения соответствующих областей максимальных потерь. На кривую 1 (рис. 2) нанесены данные, полученные рядом других авторов [8—14].

Из рис. 2 видно, что для дипольно-сегментального процесса кривые $\lg \tau = \varphi(1/T)$ представляются состоящими как бы из двух прямых с весьма узким интервалом температур, в котором происходит изменение их наклона.

Из рисунка также видно, что при введении в ПВХ трикрезилфосфата вероятнейшее τ наиболее сильно меняется при температурах $T < T^*$, где T^* — средняя температура интервала изменения наклона кривых $\lg \tau = \varphi(1/T)$. Так, например, τ при 150° С ($1/T = 2,55 \cdot 10^{-3}$) меняется лишь на порядок при введении в ПВХ 40% ТКФ, в то время как при 72° С ($1/T \approx 2,9 \cdot 10^{-3}$) изменение τ составляет ~ 7 порядков.

Прямая пропорциональность между температурой стеклования, полученная нами диэлектрическим методом, и содержанием пластификатора в системе ПВХ + ТКФ не противоречит представлениям [15] о молекулярном или внутрипачечном типе пластификации.

На рис. 3 представлены значения кажущейся энергии активации ΔU дипольно-эластического процесса в зависимости от содержания ТКФ в системе ПВХ + ТКФ. Величины ΔU рассчитаны по наклону прямолинейных участков зависимостей $\lg \tau = \varphi(1/T)$, представленных на рис. 2. Кривая 1 соответствует изменению ΔU при $T < T^*$, кривая 2 — при $T > T^*$.

Рис. 3. Значение кажущейся энергии активации дипольно-эластического процесса в зависимости от содержания ТКФ и ПВХ

Кривая 1 соответствует температурам ниже, а кривая 2 — выше температуры T^*

системе ПВХ + ТКФ. Величины ΔU дипольно-эластического процесса в зависимости от содержания ТКФ в рассчитаны по наклону прямолинейных участков зависимостей $\lg \tau = \varphi(1/T)$, представленных на рис. 2. Кривая 1 соответствует изменению ΔU при $T < T^*$, кривая 2 — при $T > T^*$.

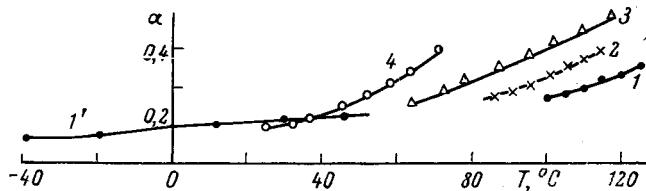


Рис. 4. Зависимость α от температуры:

1, 1' — 100% ПВХ, 2 — ПВХ + 8% ТКФ; 3 — ПВХ + 20% ТКФ;
4 — ПВХ + 40% ТКФ. 1—4 — соответствуют дипольно-эластическому процессу; 1' — дипольно-радикальному

Точка на рис. 3, кривая 2, соответствующая 96% ТКФ, получена из данных по изучению молекулярной релаксации в умеренно концентрированном растворе поливинилхлорида в тетрагидрофуране [16]. Значения кажущейся энергии активации при $T < T^*$ уменьшаются при введении в ПВХ пластификатора от 100 ккал/моль для исходного ПВХ до 32 ккал/моль для системы ПВХ + 65% ТКФ, тогда как для температур выше T^* величина ΔU меняется от 60 до 10 ккал/моль.

По данным круговых диаграмм были рассчитаны параметр распределения времен релаксации α и величина $\Delta \varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$. ε_0 и ε_∞ — равновесные значения диэлектрической проницаемости, полученные как точки пересечения дуги окружности $\varepsilon'' = \varphi(\varepsilon')$ с осью ε' . Величины параметра распре-

деления τ , полученные на основании анализа круговых диаграмм, были по [17] пересчитаны в значения α , соответствующие параметру распределения τ по Фуоссу и Кирквуду [18].

Зависимость α от температуры и содержания пластификатора представлена на рис. 4, из которого видно, что значения α увеличиваются как с ростом температуры, так и с возрастанием содержания ТКФ. Подобное изменение α с ростом температуры и увеличением концентрации пластификатора может быть истолковано как сужение набора времен релаксации в исследованных системах.

На рис. 5 представлены зависимости $[(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot T] / \rho$ от температуры для исходного и пластифицированного ПВХ (T — температура, $^{\circ}\text{K}$, ρ — плотность). Из рис. 5 видно, что для процесса установления поляризации дипольно-сегментального типа величина $\epsilon_0 - \epsilon_\infty = \Delta\epsilon$ уменьшается с температурой быстрее, чем $1/T$, в то время как для дипольно-группового процесса $\Delta\epsilon \cdot T / \rho$ возрастает с ростом температуры.

б. Дипольно-групповая релаксация. На рис. 6 и 7 представлены температурно-частотные зависимости ϵ'' ряда исследованных образцов в области дипольно-групповых потерь. Видно, что область максимума смещается в сторону более низких температур при введении в ПВХ пластификатора. Значения ϵ_{\max}'' дипольно-групповых потерь уменьшаются и при

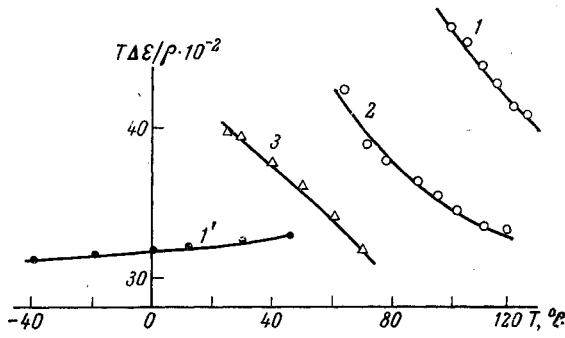


Рис. 5. Зависимость $(\Delta\epsilon \cdot T) / \rho$ от температуры:
1, 1' — исходный ПВХ; 2, 3 — ПВХ + 20 и 40% ТКФ
соответственно. Кривая 1' отвечает дипольно-радикальному процессу

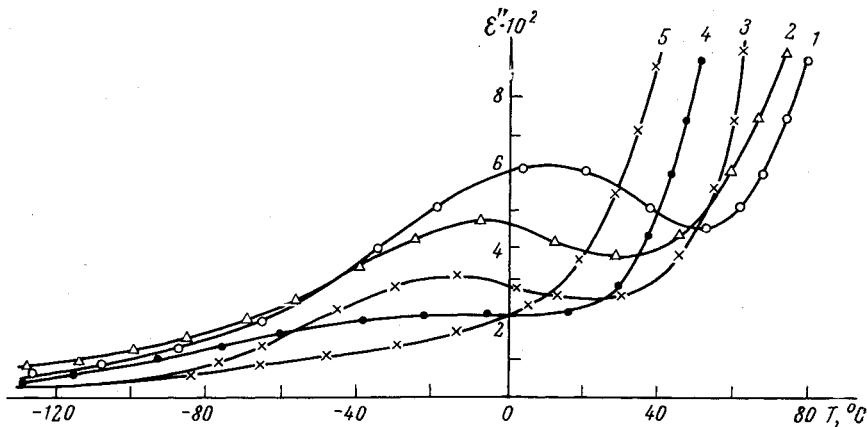


Рис. 6. Зависимость ϵ'' от температуры системы ПВХ + ТКФ. $f = 400$ гц:
1 — 100, 2 — 96, 3 — 92, 4 — 88; 5 — 80% ПВХ

содержании ТКФ свыше 20% потерь рассматриваемого типа в системе ПВХ + ТКФ не наблюдалось. Подобный результат, как и ранее [3], получен при введении в ПВХ неполярного дифенила.

Исследование [19] динамических механических свойств пластифицированного поливинилхлорида также показало уменьшение τ и величины максимума механических потерь, т. е. потерь, эквивалентных дипольно-групповым.

Изменения τ дипольно-группового процесса с температурой представлены на рис. 8. Видно, что в исследованном интервале температур имеет место экспоненциальная зависимость τ от T типа $\tau = \tau_0 \exp(\Delta U / RT)$ при τ_0 и ΔU , не зависящих от температуры. Прямые 1 и 2 рис. 8 получены из температурных и частотных зависимостей исходного образца ПВХ. Прямые 3—6 соответствуют пластифицированным образцам. Кривая 6 построена из частотной зависимости ε'' системы ПВХ + 8% ДФ. Следует отметить, что получение частотных зависимостей для ПВХ, пластифицированного ТКФ или ДФ в широком интервале температур, является затруднительным вследствие наложения на процесс дипольно-группового типа дипольно-сегментальных потерь.

Из рис. 8 также видно, что при введении в ПВХ пластификатора (ТКФ или ДФ) не только уменьшается наивероятнейшее τ , но и меняется наклон соответствующих прямых $\lg \tau = \varphi(1/T)$.

Рис. 7. Зависимость ε'' от частоты исходного ПВХ:

1 — 39, 2 — 19, 3 — 12, 4 — 30, 5 — 46, 6 — 56° С

Так, например, энергия активации, рассчитанная по наклону прямых 1 и 4, т. е. зависимостей $\lg \tau$ от $1/T$, построенных из температурного хода ε'' , меняется от 17 ккал/моль для исходного ПВХ до 12 ккал/моль для

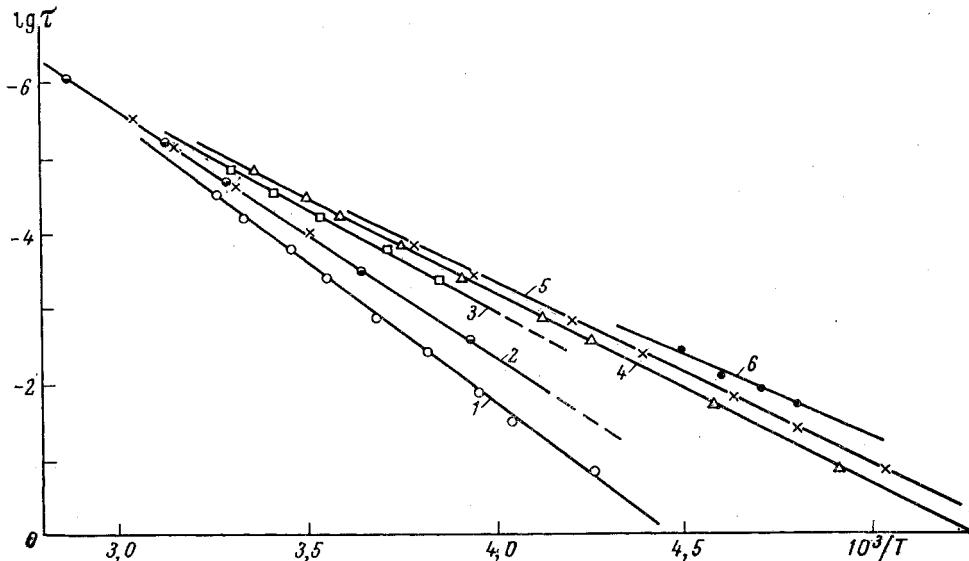


Рис. 8. Зависимость $\lg \tau$ от $1/T$:

1 и 2 — исходный ПВХ, 3 — 96% ПВХ + 4% ТКФ; 4 — 92% ПВХ + 8% ТКФ; 5 и 6 — 92% ПВХ + 8% ДФ. Кривые 2 и 6 построены по частотным, а 1, 3, 4, 5 — по температурным зависимостям ε'' . \ominus — по [13]

ПВХ, содержащего 8% пластификатора. Значения ΔU , рассчитанные по наклону прямых 2 и 6, построенных из частотной зависимости ε'' , уменьшаются от 15 до 10 ккал/моль для ПВХ + 8% ДФ. Построение зависимо-

стей $\lg \tau = \varphi(1/T)$ для ПВХ с содержанием пластификатора выше 8% сопровождается большой погрешностью в определении температуры и частоты области максимума ε'' из-за относительно малых значений ε_{\max} и наложения на дипольно-групповой процесс дипольно-сегментальных потерь. Однако можно отметить, что наклон прямой $\lg \tau$ от $1/T$ для ПВХ с содержанием пластификатора $\sim 12\%$ несколько меньше наклона соответствующей прямой, полученной для ПВХ + 8% пластификатора. Это сопоставление производилось из данных о зависимостях ε'' от температуры.

Таким образом, при пластификации ПВХ как полярным ТКФ, так и неполярным ДФ происходит уменьшение наивероятнейшего τ , энергии активации и ε''_{\max} дипольно-группового процесса.

Обсуждение результатов

Как было показано выше, так называемая «энергия активации» дипольно-сегментального процесса при введении в ПВХ пластификатора резко уменьшается и в пределе для области высоких температур (кривая 2 рис. 3) стремится к значениям ΔU , характерным для растворов полимеров.

С другой стороны, для дипольно-группового процесса также имеет место изменение энергии активации при введении в ПВХ пластификатора. Последнее находится в соответствии с представлением [20] о жесткой связи полярных групп ПВХ (атомов хлора) с углеродными атомами основной цепи макромолекулы. Указанная выше особенность поливинилхлорида, видимо, находит свое отражение также и в том, что при любых концентрациях ТКФ или ДФ имеет место зависимость τ от содержания компонент в системе поливинилхлорид — пластификатор.

В умеренно концентрированных растворах полимеров наблюдается процесс установления дипольной поляризации, который по своим характеристикам (энергия активации, наивероятнейшее время релаксации др.) отличается от процессов дипольно-сегментального и дипольно-группового типов. Возможно, что при пластификации большим количеством ТКФ при $T \gg T_c$ имеет место постепенный переход от релаксации, характерной для блочных полимеров при высоких температурах, к процессу дипольной релаксации в растворах, где в значительной степени ослаблено взаимодействие между макромолекулами.

О «вырождении» поляризации дипольно-сегментального типа свидетельствует также уменьшение величин $(\Delta\varepsilon \cdot T)/\rho$ с ростом температуры и количества пластификатора.

В связи с этим важно отметить увеличение величины $(\Delta\varepsilon \cdot T)/\rho$ дипольно-группового процесса с ростом температуры.

Выше отмечалось, что изменение τ и ΔU дипольно-группового процесса свидетельствует об участии в процессе установления этого типа поляризации основной цепи макромолекулы. Однако это движение локализовано в значительно меньших молекулярных объемах, чем элементарный акт теплового движения, обусловливающего дипольно-сегментальную релаксацию.

Обращает на себя внимание относительно слабое уменьшение ε_{\max} сегментального процесса при введении в ПВХ трикрезилфосфата. Подобное изменение ε''_{\max} может быть обусловлено, с одной стороны, сужением спектра τ при пластификации, а с другой — влиянием полярности самого пластификатора, наивероятнейшее время релаксации которого в связанном состоянии может оказаться близким к τ дипольно-сегментального процесса поливинилхлорида [7, 8]. У нас нет прямых доказательств о влиянии полярности пластификатора на величину ε_{\max} дипольно-сегментального процесса в поливинилхлориде в изученном интервале концентраций (до 40% ТКФ). Однако сопоставление с подобными исследованиями ПВХ, пластифицированного неполярным дифенилом [3], показывает, что такое влияние, хотя и слабое, имеет место.

Уменьшение ϵ_{\max} дипольно-группового процесса, несмотря на увеличение α при пластификации ПВХ, является характерным для этого полимера и, возможно, обусловлено тем, что вместе с изменением ϵ_{\max} имеет место уменьшение τ и ΔU . Подобное явление в других полимерах при столь малых концентрациях пластификатора не наблюдалось.

Выводы

Исследование процесса молекулярной релаксации в пластифицированном поливинилхлориде диэлектрическим методом при $T \gg T_c$ показало, что с увеличением содержания низкомолекулярного пластификатора имеет место переход к процессу молекулярной релаксации, свойственному для растворов полимеров.

Установлено, что при введении как неполярных, так и полярных пластификаторов уменьшается не только τ и ϵ_{\max} дипольно-группового процесса, но также и величина энергии активации.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 VI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Физика твердого тела, 5, 1917, 1963.
2. Ю. Я. Готлиб, Физика твердого тела, 6, 2938, 1964.
3. R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., 63, 378, 1941.
4. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Д. А. Дмитроченко, Заводск. лаб., 28, 234, 1962.
5. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Ж. техн. физ., 28, 267, 1958.
6. R. H. Cole, D. W. Davidson, J. chem. Phys., 20, 1389, 1952.
7. H. Thurn, F. Wurstlin, Kolloid-Z., 156, 21, 1958.
8. E. R. Fitzgerald, R. F. Miller, J. Colloid. Sci., 8, 148, 1953.
9. J. M. Davies, R. F. Miller, W. F. Busse, J. Amer. Chem. Soc., 63, 361, 1941.
10. H. Thurn, F. Wurstlin, Kolloid-Z., 145, 133, 1956.
11. P. Girard, P. Abadie, R. Charbonniere, Compl. Rend., 229, 1316, 1949.
12. S. Kastner, E. Schlosser, G. Pohl, Kolloid-Z., 192, 21, 1963.
13. J. Ishida, Kolloid-Z., 168, 29, 1960.
14. A. Dyson, J. Polymer Sci., 7, 133, 1951.
15. П. В. Козлов, ЖВХО им. Менделеева, 9, 660, 1964.
16. M. Kryszewski, J. Magchaj, J. Polymer Sci., 29, 103, 1958.
17. C. Bottcher, Theory of Electric Polarisation, N. Y., 1952.
18. R. F. Fuoss, J. G. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc., 63, 385, 1941.
19. L. Bonh, Kunststoffe, 53, 826, 1963.
20. Г. П. Михайлов, Успехи химии, 24, 875, 1955.

STUDY OF MOLECULAR RELAXATION IN PLASTICIZED POLYVINYLCHLORIDE

G. P. Mikhaylov, A. M. Lobanov, D. M. Mirkamilov

Summary

Dielectric losses and permeability of polyvinylchloride and polyvinylchloride plasticized with tricresylphosphate and diphenyl were studied in the wide temperature and frequency range. For the systems PVC-plasticizer it was found temperature dependence of the most probable relaxation times of dipole-segmental (α -process) and dipole-group (β -process) losses. It were calculated the distribution parameter of relaxation times, value $\Delta\epsilon T / \beta$ and apparent activation energies. At the first time it was shown the activation energy of dipole-group losses (β -process) was also decreased at plasticizer addition.