

Выводы

1. Установлено, что триэтилсилан снижает скорость дегидрохлорирования поливинилхлорида, стабилизирует цвет и предотвращает образование спивки при термическом распаде поливинилхлорида (ПВХ).

2. Показано, что ПВХ при деструкции инициирует реакцию $(C_2H_5)_3SiH$ с HCl и CCl_4 .

3. Предположено, что стабилизирующее действие $(C_2H_5)_3SiH$ связано с его участием в радикальных реакциях, протекающих при термораспаде ПВХ.

Лаборатория стабилизации полимеров
АН СССР

Поступила в редакцию
8 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. W. C. Geddes, Rubber Chem. and Technol. **40**, 177, 1967.
2. К. А. А н д р и а н о в, Методы элементоорганической химии. Кремний, изд-во «Наука», 1968, стр. 61.
3. D. E. Winkler, J. Polymer Sci., **35**, 3, 1959.

УДК 678.01:(53+54)

О ВЛИЯНИИ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ АНТИСТАТИКОВ

Б. И. Сажин, Ю. И. Василенок, Б. А. Коноплев

Статическое электричество, возникающее при контакте полимерных материалов с различными средами, часто существенно затрудняет применение полимеров. Способность полимеров к электризации уменьшается при наличии в макромолекуле групп $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CO}-$, $-\text{C}=\text{C}-$ [1, 2] или при введении в полимер специальных добавок — антистатиков (АС) [3]. Исследованию влияния строения макромолекул, а также вида и концентрации АС на интенсивность образования статического электричества в полимерах посвящен ряд работ [1, 2, 4, 5]. Можно считать, что ослабление электризуемости связано, в основном, с образованием на внешней поверхности полимера своеобразной защитной пленки из АС или поверхностного слоя макромолекул и адсорбированных молекул с повышенной электропроводностью. Строение и свойства этого поверхностного слоя АС должны зависеть от физической структуры полимера.

В настоящей работе на примере полимеров и сополимеров этилена (таблица) изучено влияние степени кристалличности (X) на эффективность действия АС. В литературе отсутствуют какие-либо сведения по данному вопросу.

В качестве АС использовали продукт взаимодействия алифатического амина с окисью этилена (АС-1), продукт взаимодействия лауриламина с окисью этилена (АС-2), продукт взаимодействия спиртов жирного ряда с окисью этилена (АС-3).

Для измерений использовали образцы в виде дисков диаметром 100 мм и толщиной 1 и 0,07 мм, полученные путем прессования.

АС наносили либо на поверхность образцов, либо вводили АС в полимер перед изготавлением образцов. Поверхностное нанесение АС осуществляли погружением образцов на 30 сек. в 2%-ный раствор в этиловом спирте с последующей сушкой в комнатных условиях. Внутреннее введение АС проводили путем вальцевания в расплавленные полимеры. Непосредственно перед измерениями все образцы выдерживали в течение суток в комнатах условиях, а затем в камере гигростата в течение 3 час. при $293 \pm 2^\circ\text{K}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$. Определение удельного поверхностного электрического сопротивления (ρ_s) проводили в соответствии с ГОСТ 6433-65 с помощью тераомметра типа Е 6-3 через 60 сек. после подачи напряжения на образец. Эффективность действия АС оценивали по изменению ρ_s , как это принято в работе [5].

Исследованные полимеры и некоторые их характеристики

Полимер	$X^*, \%$	$d, g/cm^3$	$\lg(\rho_{s_0}, \text{ ом})$ в уравнении (1)	$\lg(\rho_{s_\infty}, \text{ ом})$	A в уравнении (1)
Полизтилен низкой плотности (ПЭНП)	67	0,916	17,2	10,0	1,48
Сополимер этилена с пропиленом 95 : 5 (СЭП)	69	0,920	—	—	—
Сополимер этилена с α -бутиленом 98 : 2 (СЭБ)	70	0,933	—	—	—
Полизтилен высокой плотности (ПЭВП)	82	0,946	17,0	14,5	5,9

* Значение X определяли из рентгенограмм [6].

На рисунке, а представлены зависимости логарифма ρ_s ПЭНП и ПЭВП от концентрации с антистатика АС-3. Видно, что с ростом концентрации в области $c = 0-0,6\%$ величина ρ_s уменьшается от значения ρ_{s_0} , характерного для исходного полимера, а затем достигает постоянного значения ρ_{s_∞} .

У ПЭВП величина поверхностного сопротивления ρ_{s_∞} примерно в 10^4 раз больше, чем у ПЭНП. Зависимости $\lg \rho_s - c$ для ПЭНП и ПЭВП в области исследованных концентраций АС приближенно описываются эмпирическим уравнением

$$\lg \rho_s = (\lg \rho_{s_0} - \lg \rho_{s_\infty}) [\exp(-10 c) + A]. \quad (1)$$

Значения постоянных $\lg \rho_{s_0}$, $\lg \rho_{s_\infty}$ и A в (1) для ПЭНП и ПЭВП приведены в таблице.

Меньшие значения ρ_s у ПЭНП, чем у ПЭВП при одинаковом содержании АС естественно связать с большей кристалличностью последнего. Рост степени кристалличности при переходе от ПЭНП к ПЭВП сопровождается повышением плотности (d) и суммарной пористости полимеров (S), определяемой по вдавливанию ртути [7].

Как следует из рисунка, б, значение $\lg \rho_s$ монотонно уменьшается с ростом S в ряду ПЭВП — СЭП — СЭБ — ПЭНП согласно эмпирической формуле

$$\lg \rho_s = 8,75 + \frac{26}{S^2 + 500 \cdot S^{-1}}, \quad (2)$$

где S выражена в cm^3/g .

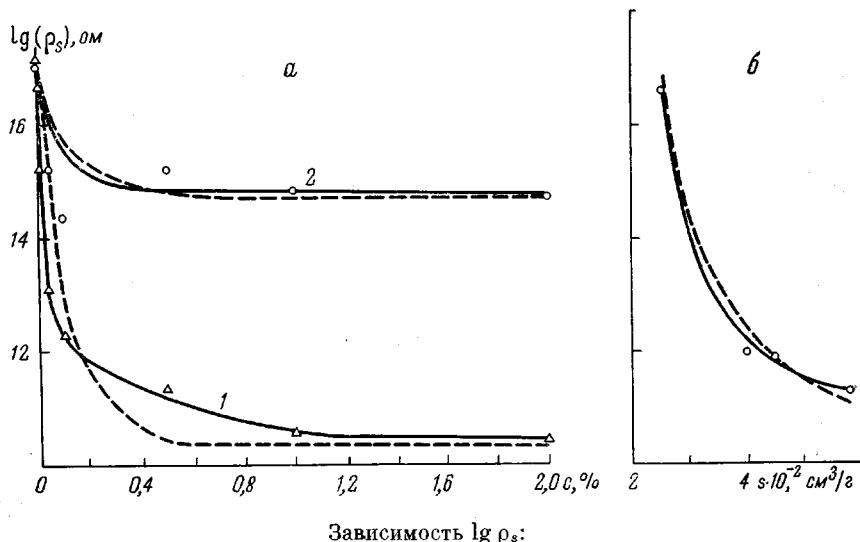
Уменьшение ρ_s в исследованных полимерах с ростом S может быть связано с облегчением диффузии молекул АС к поверхности и с увеличением насыщенности поверхностного слоя АС при переходе от ПЭВП к ПЭНП.

Ниже приведены значения ρ_s пленок ПЭНП и ПЭВП, на одну поверхность которых наносился слой АС-1, диффундирующего через пленку к другой поверхности, на которой и проводили измерения ρ_s ($T = 293^\circ K$).

Время, часы	0	1	3	9	24	72	192	432
ПЭНП *	$>4 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{12}$	$8 \cdot 10^{11}$	$8 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$
ПЭВП *	$>4 \cdot 10^{15}$	$>4 \cdot 10^{15}$	$8 \cdot 10^{14}$	—	$2 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{14}$	—	$2 \cdot 10^{13}$

* Значения ρ_s исходных образцов ПЭНП и ПЭВП без АС составляли более $4 \cdot 10^{15} \text{ ом}$ и не зависели от времени.

Из этих данных следует, что проникновение АС-1 через пленку из ПЭНП идет значительно быстрее, чем в случае ПЭВП. В первом случае стационарное значение ρ_s устанавливается спустя примерно 24 часа, а во втором уменьшение ρ_s продолжается спустя — 432 часа.



а — ПЭНП (1) и ПЭВП (2) от концентрации АС-1; б — от s полимеров при введении 0,5 вес.% АС-3. Сплошные линии — экспериментальные данные, пунктир — расчетные из уравнения (1)

Из данных рисунка и таблицы следует, что при уменьшении степени кристалличности или с ростом суммарной пористости полиолефинов величина ρ_s резко падает, т. е. возрастает эффективность действия АС. Это можно связать с облегчением диффузии молекул АС к поверхности и возрастанием эффективной толщины поверхностного слоя АС в ряду: ПЭВП — СЭП — СЭБ — ПЭНП. Действительно, при диффузии иода в образец полиэтилена показано [8], что наиболее проницаемыми являются менее упорядоченные некристаллические области, а кристаллические области гораздо менее проницаемы.

Определяющее влияние на ρ_s , вероятно, оказывают насыщенность поверхностного слоя полиолефинов АС и особенности строения этого слоя в полимерах с разной степенью кристалличности.

В контрольных опытах при нанесении АС на поверхность образцов всех изученных нами полиолефинов величина ρ_s была одинакова, составляла $\sim 10^{10}$ ом и не зависела от времени, т. е. значение ρ_s полимеров при нанесении АС на поверхность определяется лишь свойствами антистатика.

Вместе с тем, при введении АС в объем исследованных полиолефинов с ростом степени кристалличности эффективность действия антистатиков падает.

Выражаем глубокую благодарность П. А. Ильченко и В. Ф. Карельской за определение степени кристалличности и пористости полиолефинов.

Выводы

Исследовано влияние антистатиков на удельное поверхностное электрическое сопротивление ρ_s полимеров и сополимеров этилена. Установлено, что значение ρ_s возрастает при повышении степени кристалличности изученных полиолефинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Шашова, Химия и технология полимеров, 1963, № 10, 55.
2. Э. Цутида, С. Исао, Кобунси, 16, 347, 1967.
3. Х. Марумо, Кобунси, 13, 171, 1964.
4. Х. Марумо, М. Такаи, Юкагаку, 14, 571, 1965.
5. Х. Марумо, М. Такаи, Юкагаку, 14, 619, 1965.
6. S. L. Aggarwal, G. R. Tilley, J. Polymer Sci., 18, 17, 1955.
7. Т. Г. Плаченов, Ртутная порометрическая установка П-ЗМ (учебное пособие), ЛТИ им. Ленсовета, 1968.
8. А. Петерлин, Химия и технология полимеров, 1966, № 10, 49.

УДК 678.664:678.01:53

ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОЛИГОМЕРА ОТ ВРЕМЕНИ И ЧАСТОТЫ ПРИ СИНТЕЗЕ ИЗ НЕГО СЕТЧАТОГО ПОЛИУРЕТАНА

*С. Г. Энтельис, Г. П. Сафонов, И. И. Назарова,
Ю. А. Ольхов*

В последнее время полиуретановые сетчатые полимеры находят все более широкое применение в различных областях народного хозяйства благодаря большой их прочности на истирание, раздир, превосходным амортизационным свойствам, гибкости, высокой эластичности [1]. Применение этих полимеров требует всестороннего изучения их физико-химических и физико-механических свойств. Большой интерес представляет изучение кинетики реакций получения полиуретанов в связи с тем, что полимеры с необходимыми свойствами могут быть получены управлением реакцией отверждения [2]. В настоящей работе изучено диэлектрическое поведение полимера при отверждении, влияние катализатора и температуры.

Экспериментальная часть

В качестве олигомера в реакции образования сетчатого полиуретана использовали жидкий при комнатной температуре полиэфирдиол — сополимер тетрагидрофурана и окиси пропилена (15 мол.% окиси пропилена) с молекулярным весом 2000. Отверждающая система состояла из смеси 3-метилолпропантриола с 1,4-бутандиолом в отношении 1:1. В качестве катализатора был взят дигутилдилауринат олова (ДБДЛО). Количество его изменяли от 0 до $14,85 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Отвердителем служил 2,4-толуилендиизоцианат. Компоненты перемешивали в реакторе в течение 10 мин., после чего отбирали пробу в герметичный цилиндрический конденсатор. Тангент угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) и диэлектрическую проницаемость (ϵ) определяли при 22, 35, 50, 60° в области частот 0,05—22 мгц. При синтезе использовали реагенты марки х.ч. с влажностью 0,01%, определяемой по Фишеру. В процессе измерений полимер с влагой не контактировал.

Результаты и их обсуждение

Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для сополимера приведена на рис. 1. Энергия активации релаксационного процесса, ответственного за диэлектрические потери, равна 20,3 ккал/моль. Для комнатной температуры зависимость $\operatorname{tg} \delta = f(\omega)$ для сополимера представлена в виде пунктирной кривой (правая ось ординат) с ярко выраженным минимумом (рис. 2, а). Смесь сополимера с отверждающей системой, а также с изоцианатом не изменяет характера зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от частоты. Однако в процессе отверждения характер зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для реакционной системы сильно изменяется. Из рис. 2, а видно, что после начала реакции зависимость $\operatorname{tg} \delta = f(\omega)$ имеет максимум. Постепенно значение тангенса угла диэлектрических потерь в максимуме ($\operatorname{tg} \delta_{\max}$) смещается в сторону более низких частот и уменьшается по абсолютному значению. Начиная с некоторого времени, положение максимума не меняется, однако $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ уменьшается до сглаживания экстремума, превращая зависимость $\operatorname{tg} \delta = f(\omega)$ в прямолинейную. При более глубоких превращениях прямолинейность сохраняется, однако значения $\operatorname{tg} \delta$ постепенно уменьшаются. Диэлектрическая постоянная (ϵ) в функци-