

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ
НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Ю. В. Овчинников, П. М. Маргулис, Б. Ф. Теплов

В последнее время большое внимание уделяется исследованию влияния предыстории на физико-химические и физико-механические свойства пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ). Этот интерес оправдан тем обстоятельством, что полимерные материалы и изделия на основе пластифицированного ПВХ в процессе эксплуатации подвергаются весьма существенным изменениям, причиной которых, как оказалось, являются не только химические, но и физические процессы, происходящие со временем в системе ПВХ — пластификатор и изменяющие ее структурное состояние [1—3]. В связи с этим представляло интерес изучить изменение диэлектрических свойств пластифицированного ПВХ во времени в результате структурных изменений в системе ПВХ — пластификатор (структурное старение).

В качестве объекта исследования использовали ПВХ, пластифицированный 16,5; 22,9; 33,1; 39,7; 50,2 вес.% ди-2-этилгексилфталата (ДОФ). ПВХ (коэффициента Фикентчера $k_f = 70$, что соответствует степени полимеризации $n = 1100$) получали методом супензионной полимеризации из мономера чистоты 99,99%. Пластификатор соответствовал ГОСТ 8728-66, сорт I. ПВХ смешивали с ДОФ в течение 1 часа при 90—100°, в композицию добавляли термостабилизатор Mark-180. Образцы пленки получали вальцеванием композиции при 150—180° с последующим прессованием при 155—190° между полированными пластиинами под давлением 200 кГ/см². Температуру вальцевания и прессования выбирали оптимальной для каждого содержания пластификатора. К образцам пленки диаметром 50 мм и толщиной 0,3 мм при 155—190° припрессовывали листы алюминиевой фольги, которые служили электродами при измерении диэлектрических потерь. Образцы подвергали закалке (исходные образцы) и последующей термообработке. Закалку проводили быстрым охлаждением образцов от температуры прессования до комнатной температуры (скорость охлаждения 30 град/мин) и выдерживали при постоянной температуре (от 0 до 100°) в воздушном терmostате с точностью $\pm 0,5^\circ$.

Измерения $\operatorname{tg} \delta$ выполнены на частотах 0,4—10 кГц при -40 — $+140^\circ$ с помощью электрического моста типа МЛЕ-1. Взвешивание образцов до и после опыта было установлено, что за время опыта содержание пластификатора практически не изменилось. При измерении диэлектрических свойств образцов с одинаковой термической предысторией было установлено, что значения $\operatorname{tg} \delta$ воспроизводимы с точностью $\pm 2\%$.

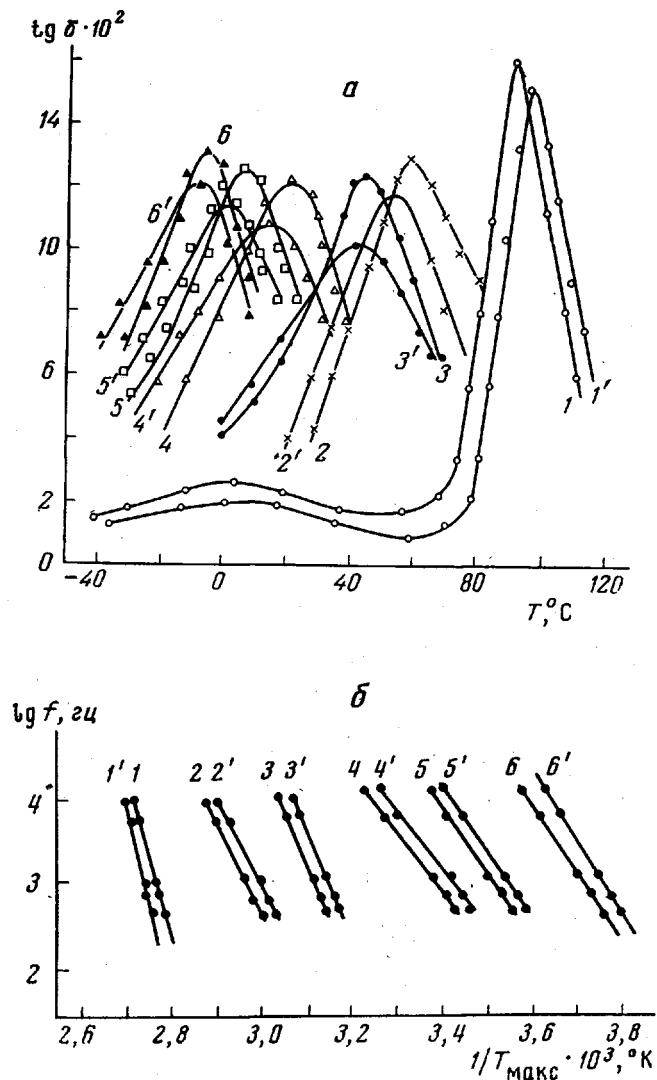
Из представленных на рисунке результатов обращают на себя внимание следующие два интересных момента: во-первых, выдерживание закаленных образцов при постоянной температуре приводит к уменьшению размаха максимумов, отвечающих дипольно-сегментальным потерям; во-вторых, максимумы выдержаных образцов смещены в область более низких температур.

Правда, в случае непластифицированного ПВХ максимумы $\operatorname{tg} \delta$, соответствующие дипольно-групповым и дипольно-сегментальным потерям, смещены в область более высоких температур. Последнее хорошо согласуется с данными динамико-механических измерений непластифицированного ПВХ [4].

Все отмеченные изменения как следствие термической предыстории исчезают при прогреве образцов выше 100—120°, что свидетельствует об обратимом характере изменений как в чистом ПВХ, так и в системе ПВХ — пластификатор, связанных с процессом структурного старения.

Наблюдаемые эффекты уменьшения максимумов $\operatorname{tg} \delta$ и смещение области максимума диэлектрических потерь термообработанных образцов пластифицированного ПВХ к более низким температурам можно объяснить,

исходя из имеющихся представлений о механизме диэлектрической релаксации и структуре аморфных полимеров [5—7]. Ранее полученные данные [1—3] свидетельствуют о том, что длительная выдержка закаленных образцов пластифицированного ПВХ способствует образованию в этих системах новых межмолекулярных связей. Возникновение со временем в плас-



Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ (*a*) и зависимость $\lg f = f(1/T)$ (*b*) для исходных (1—6) и термостатированных (1'—6') при 60° в течение 15 суток образцов ПВХ, содержащих ДФ, вес. %: 0 (1, 1'); 16,5 (2, 2'); 22,9 (3, 3'); 33,1 (4, 4'); 39,7 (5, 5') и 50,2 (6, 6'); $f = 400$ Гц

тифицированном ПВХ новых связей между молекулами полимера приводит к относительному уменьшению в единице объема числа групп, вовлекаемых в процесс диэлектрической релаксации, что ведет, по нашему мнению, к уменьшению диэлектрических потерь в термообработанных образцах.

На рисунке *b* приведена температурная зависимость логарифма частоты $\lg f$, соответствующая максимуму дипольно-сегментальных потерь, для закаленных и термообработанных образцов пластифицированного ПВХ.

Представленные результаты дают основание полагать, что смещение максимумов диэлектрических потерь в область более низких температур и уменьшение наиболее вероятного времени релаксации выдержаных длительное время при данной температуре образцов связано с увеличением подвижности групп, вовлекаемых в процесс диэлектрической релаксации [6]. Энергия активации при этом практически не меняется.

Наблюдаемый эффект увеличения подвижности можно представить следующим образом. При резком охлаждении от температуры переработки до комнатных температур (закалка) в образцах исследуемых материалов фиксируется структурное состояние, соответствующее более высоким температурам, иначе говоря, система ПВХ — пластификатор, как и большинство концентрированных растворов полимеров, находится в неравновесном состоянии.

В дальнейшем в результате выдержки образцов при более низких температурах система стремится к состоянию равновесия, которое соответствует температурам выдержки. В ходе этого процесса, как показано в работах [2, 8], происходит перераспределение сольватно-связанного и «несвязанного» пластификатора в пластифицированном ПВХ.

Увеличение относительной доли несвязанного пластификатора увеличивает подвижность релаксирующих элементов в системе ПВХ — пластификатор, что приводит к смещению максимумов $\text{tg } \delta$ в область более низких температур.

Смещение $\text{tg } \delta_{\max}$ в область более высоких температур для термообработанных образцов непластифицированного ПВХ (т. е. противоположное для пластифицированного ПВХ) также может быть результатом структурообразования при длительном термостатировании полимера. Однако в этом случае следствием структурообразования является уменьшение подвижности групп, вовлекаемых в процесс диэлектрической релаксации, что и обуславливает смещение $\text{tg } \delta_{\max}$ к более высоким температурам.

Исходя из рассмотренных выше результатов, можно констатировать, что имеются предпосылки в определенной степени улучшать свойства материалов на основе пластифицированного ПВХ (уменьшать диэлектрические потери) за счет эффектов структурного старения.

Поступила в редакцию
21 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Теплов, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **B10**, 239, 1968.
2. Б. Ф. Теплов, Э. Ф. Губанов, А. Я. Ченборисова, Ю. В. Овчинников, Б. Я. Тейтельбаум, А. И. Маклаков, Высокомолек. соед., **A13**, 2422, 1971.
3. Б. Ф. Теплов, В. М. Дмитриченко, Ю. В. Овчинников, Высокомолек. соед., **B14**, 487, 1972.
4. K. H. Illers, Makromolek. Chem., **127**, 1, 1969.
5. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., **19**, 131, 1957.
6. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Д. М. Миркамилов, Высокомолек. соед., **8**, 1351, 1966.
7. Г. П. Михайлов, Makromolek. Chem., **35**, 26, 1960.
8. Л. Я. Мартыненко, Диссертация, 1970.