

УДК 541.64:539.2

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ
ДИПОЛЬНО-СЕГМЕНТАЛЬНЫХ ПОТЕРЬ
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ**

**Маргулис П. М., Царева Л. А., Овчинников Ю. В.,
Померанцева Э. Г., Зуева Н. А.**

При термообработке закаленных образцов пластифицированного ПВХ происходит уменьшение максимального значения дипольно-сегментальных потерь $\operatorname{tg} \delta_{\max}$. Наибольшие изменения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ имеют место при температурах термообработки, соответствующих области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Факторами, определяющими изменения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ при термообработке в стеклообразном состоянии, являются степень приближения неравновесной структуры к равновесной, в области высокой эластичности — степень отклонения структуры закаливаемых образцов от своего равновесного состояния.

Описанный ранее [1] экспериментальный факт уменьшения диэлектрических потерь пластифицированного ПВХ в результате его термообработки послужил основанием для более широкого исследования этого интересного явления. В данной работе сделана попытка вскрыть физическую сущность причин, обусловливающих изменение $\operatorname{tg} \delta$ при термообработке.

Исследовали ПВХ (молекулярная масса $M=68 \cdot 10^3$), пластифицированный ди-2-этилгексилфталатом (ДОФ), при содержании последнего 0–50 вес. %. Для обеспечения термостабильности при изготовлении образцов в композицию добавляли 1 вес. % комплексного барий-cadмиевого стабилизатора. Способ изготовления образцов и методика измерений диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ описаны в [1]. ИК-спектры изучаемых объектов снимали с помощью двухлучевого спектрофотометра UR-20 с призмой из КВг в области длии волн 500–800 см^{-1} . Пленки для снятия ИК-спектров толщиной 35–40 мкм получали вальцово-прессовым методом. Для характеристики степени синдиотактичности использовали отношение оптических плотностей полос 640 и 690 см^{-1} [2, 3].

Графическое разделение полос по методу [4] не приводит к улучшению результатов по сравнению с вышеописанным способом. Образцы подвергали закалке (исходные образцы) и последующей термообработке (выдержаные образцы). Закалку проводили быстрым охлаждением образцов от температуры прессования (190°) до комнатной температуры (скорость охлаждения 30 град/мин). Термообработку проводили в течение 1 суток в воздушном термостате, позволяющем поддерживать температуру с точностью $\pm 0,5^\circ$. После термообработки образцы охлаждали до 25° (скорость охлаждения ~ 30 град/мин); температуру выдержки варьировали в диапазоне 0–100°.

На рис. 1 и 2 представлена зависимость разности максимумов дипольно-сегментальных потерь ($\Delta \operatorname{tg} \delta_{\max} = \operatorname{tg} \delta_{\max}^{\text{исх}} - \operatorname{tg} \delta_{\max}^{\text{выд}}$) пластифицированного ПВХ от содержания ДОФ и температуры термообработки. Каждая из этих кривых характеризует величину изменения диэлектрических потерь (в области максимума на кривых $\operatorname{tg} \delta=f(T)$) за данный период термообработки. Чем больше значение $\Delta \operatorname{tg} \delta_{\max}$, тем больше диэлектрические потери выдержаных образцов отличаются от исходных. Из приведенных

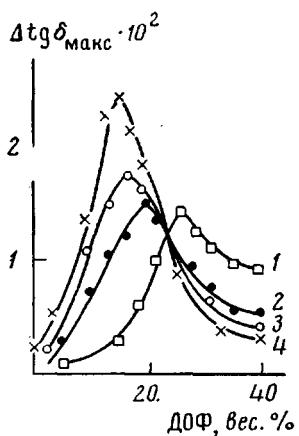


Рис. 1

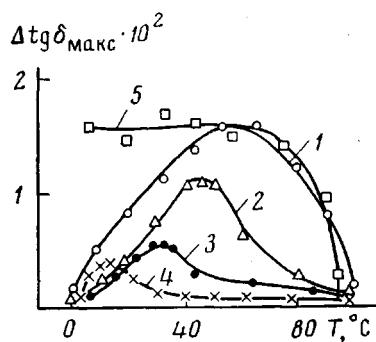


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\Delta \operatorname{tg} \delta_{\max}$ пластифицированного ПВХ от содержания ДОФ
Температура выдержки закаленных образцов: 1 — 35, 2 — 60, 3 — 70, 4 — 80°

Рис. 2. Зависимость $\Delta \operatorname{tg} \delta_{\max}$ ПВХ, пластифицированного разными количествами ДОФ, от температуры выдержки закаленных образцов

Содержание пластификатора: 1 — 22,9; 2 — 33,1; 3 — 39,7; 4 — 50 вес. % ДОФ; 5 — образцы пластифицированного ПВХ (22,9 вес. % ДОФ), предварительно выдержаные при 60° в течение 24 часов

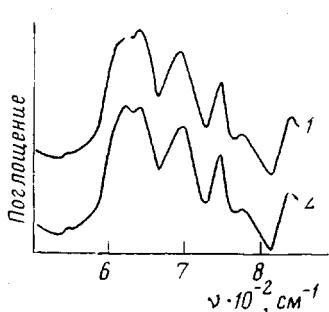


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры закаленного (1) и выдержанного (2) при 70° образца ПВХ, содержащего 20 вес. % ДОФ

Рис. 4. Зависимость ΔR пластифицированного ПВХ от содержания ДОФ
Температура выдержки закаленных образцов: 1 — 60, 2 — 70, 3 — 80°

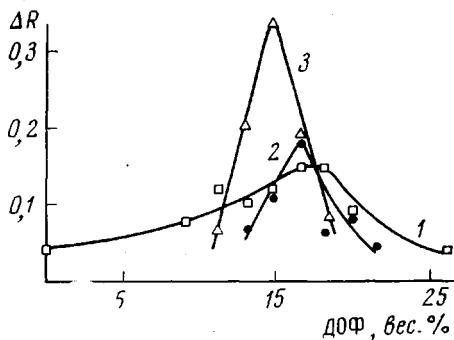


Рис. 4

результатов видно, что во всем исследованном интервале концентраций ДОФ для термообработанных образцов наблюдается уменьшение величины $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ по сравнению с исходными (увеличение $\Delta \operatorname{tg} \delta_{\max}$).

Данные рис. 1 и 2 свидетельствуют о том, что величина и положение экстремумов $\Delta \operatorname{tg} \delta_{\max}$ определяются температурой термообработки и содержанием пластификатора. Каждой температуре (рис. 1) соответствует определенная концентрация пластификатора, при которой происходит наибольшее уменьшение дипольно-сегментальных потерь. С увеличением температуры выдержки максимальное значение $\Delta \operatorname{tg} \delta_{\max}$ смещается в область более низких концентраций пластификатора (рис. 2).

В процессе термообработки закаленных образцов, как будет показано ниже, в макромолекулах ПВХ происходят конформационные изменения, что, по нашему мнению, и является причиной уменьшения дипольно-сегментальных потерь. В справедливости сказанного легко убедиться, сравнивая ИК-спектры исходных и термообработанных образцов ПВХ (рис. 3 и 4), пластифицированного различными количествами ДОФ, в области

валентных колебаний C—Cl (600 — 700 см^{-1}), особо чувствительных к конформационным изменениям в ПВХ [2, 3].

Связь между конформационными изменениями в пластифицированном ПВХ и дипольно-групповыми потерями обстоятельно рассмотрена в работе [5]. Мы воспользовались некоторыми представлениями авторов указанной работы для объяснения причин уменьшения $\operatorname{tg}\delta$ пластифицированного ПВХ при термообработке.

На рис. 3 представлены ИК-спектры исходного и выдержанного при 70° образца ПВХ, содержащего 20 вес.% ДОФ. Известно [6], что полосы при 605 и 640 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям C—Cl в длинных синдиотактических участках цепи ПВХ (*TTTT*-конформация); полоса 615 см^{-1} отнесена к аморфной синдиотактической структуре; ...TG—TG... — изомерам изотактических участков цепей и свернутым синдиотактическим *TTGG*-конформациям приписывают полосу при 690 см^{-1} . Как видно из рис. 3, после термообработки закаленных пленок произошло увеличение интенсивности полосы 640 см^{-1} и появилась полоса 605 см^{-1} , что свидетельствует об увеличении доли длинных ...*TTTT*...-последовательностей в выдержанных образцах. Увеличение относительного количества длинных синдиотактических участков, являющихся кинетически более «жесткими», приводит к уменьшению числа элементов, участвующих в процессе диэлектрической релаксации, и, следовательно, к уменьшению $\operatorname{tg}\delta_{\max}$ термообработанных образцов. Наряду с этим увеличение доли ...*TTTT*...-последовательностей способствует более плотной межцепной упаковке, что, в свою очередь, приводит к ограничению сегментальной подвижности.

Из данных ИК-спектров были построены кривые зависимости разности ΔR отношений оптических плотностей полос поглощения 640 и 690 см^{-1} ($R=D_{640}/D_{690}$) закаленных $R_{\text{исх}}$ и термообработанных $R_{\text{выд}}$ образцов ($\Delta R=R_{\text{выд}}-R_{\text{исх}}$) от концентрации пластификатора и температуры термообработки (рис. 4 и 5).

Как видно из рис. 4, для каждой температуры термообработки наблюдаемые изменения ΔR идентичны изменениям $\Delta \operatorname{tg}\delta_{\max}$ (рис. 1), т. е. для системы ПВХ — ДОФ, выдерживаемой в изотермических условиях, существуют определенные концентрации пластификатора и температуры, при которых рассматриваемые характеристики ИК-спектра претерпевают наибольшие изменения. Симбатность кривых ΔR и $\Delta \operatorname{tg}\delta_{\max}$ во всей области исследованных концентраций и температур, по нашему мнению, может служить подтверждением связи между изменениями дипольно-сегментальных потерь и конформациями макромолекул ПВХ.

Анализируя характер кривых, изображенных на рис. 1, 2, 4, 5, мы приходим еще к одному интересному факту. Левые ветви кривых соответствуют стеклообразному, а правые — высокоэластическому состоянию полимера. Для всех систем ПВХ — ДОФ температуры, соответствующие максимумам на кривых $\Delta \operatorname{tg}\delta_{\max}=f(T)$, расположены на ~ 15 — 20° выше температур максимального значения дипольно-сегментальных потерь на кривых $\operatorname{tg}\delta=f(T)$, характеризующих собой переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое [7] (рис. 6). Отсюда вытекает весьма важное заключение: наибольшие изменения дипольно-сегментальных потерь пластифицированного ПВХ при термообработке закаленных образцов происходят в переходной области.

Упомянутая выше особенность — экстремальный характер зависимости $\Delta \operatorname{tg}\delta_{\max}$ от температуры термообработки, — казалось бы, является неоправданной, ибо повышение температуры должно приводить к обеднению доли длинных ...*TTTT*...-конформаций, энергетически более выгодных при низких температурах, что также следует из анализа результатов, приведенных на рис. 3 — закаленные образцы, сохранившие предысторию высоких температур, имеют меньшую долю указанных конформаций. Вследствие этого значение $\Delta \operatorname{tg}\delta_{\max}$ с повышением температуры термообработки должно было только уменьшаться. Такое кажущееся противоречие, по

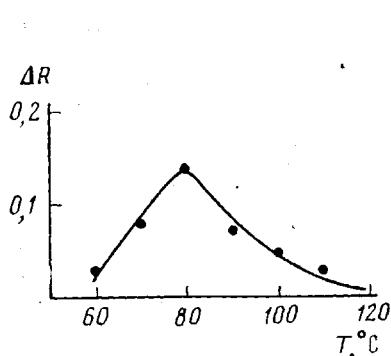


Рис. 5. Зависимость ΔR ПВХ, пластифицированного 16,3 вес.% ДОФ, от температуры выдержки закаленных образцов

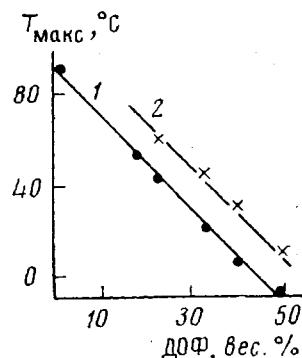


Рис. 6. Зависимость температур, соответствующих $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ (1) и $\Delta \operatorname{tg} \delta_{\max}$ (2), от содержания ДОФ

мнению авторов, может быть легко объяснено, если исходить, во-первых, из того бесспорного факта, что причиной изменения свойств закаленных образцов при термообработке является переход полимера в более равновесное структурное состояние и, во-вторых, из влияния физического состояния полимера на скорость и глубину этого перехода.

Согласно интерпретации ряда явлений, наблюдаемых в полимерах при изменении температуры [8], при охлаждении полимер имеет структуру, близкую к равновесной в высокоэластическом состоянии и неравновесную в стеклообразном.

В условиях нашего эксперимента при быстром охлаждении пластифицированного ПВХ (закалка) каждой температуре, которую принимает образец в ходе процесса закалки, соответствует определенное структурное состояние, различное по своей равновесности. В области температур, соответствующих высокоэластическому состоянию полимера, устанавливается структура, в той или иной степени приближающаяся к равновесной. В стеклообразном состоянии при выбранной скорости охлаждения структура полимера вообще не достигает своего равновесного значения.

При последующей термообработке (выдержке) закаленных образцов происходит переход от «замороженных» неравновесных конформаций к более равновесным, соответствующим температуре термообработки. При этом степень приближения к равновесным конформациям и величина изменения свойств будут определяться не только температурой выдержки, но и физическим состоянием полимера.

Если термообработка осуществляется в стеклообразном состоянии при температурах, далеко удаленных от температуры стеклования T_c полимера, то в этих условиях процесс достижения равновесного состояния проходит крайне медленно. Поэтому за выбранное время эксперимента мы наблюдаем сравнительно небольшие изменения в свойствах полимера. С повышением температуры термообработки увеличивается скорость релаксационных процессов, переход к равновесному состоянию в системе ПВХ – пластификатор ускоряется и благодаря этому проходит на большую глубину. Именно последний факт имеет своим следствием увеличение значений $\Delta \operatorname{tg} \delta_{\max}$ и ΔR , даже несмотря на то, что с повышением температуры термообработки уменьшается возможность их увеличения.

Иная картина наблюдается при термообработке пластифицированного ПВХ в состоянии высокой эластичности. В области температур, соответствующих указанному состоянию полимера, как было отмечено выше, фиксируемое закалкой структурное состояние является более равновесным. По мере удаления от температуры стеклования ($T_{\text{выд}} > T_c$) степень отклонения от равновесного состояния уменьшается. По этой причине при $T_{\text{выд}} > T_c$ имеет место уменьшение значений $\Delta \operatorname{tg} \delta_{\max}$ и ΔR , причем

разница в свойствах исходных и выдержаных образцов тем меньше, чем дальше от T_c полимера находится температура термообработки.

Важно отметить, что в отличие от стеклообразного состояния в данном случае релаксационные процессы при термообработке не играют столь существенной роли, так как за время выдержки образцов они успевают пройти почти полностью при всех температурах.

В свете рассмотренных явлений переходная область из стеклообразного в высокогибкое состояние занимает особое положение. С одной стороны, в этой области при резком охлаждении полимера (закалка) в последнем фиксируется достаточно выраженная неравновесная структура, что создает предпосылки для изменения свойств при последующей термообработке, с другой — в процессе термообработки закаленных образцов длительная выдержка (24 часа) и скорость релаксационных процессов обеспечивают высокий уровень перехода от одного структурного состояния системы к другому. Сочетание отмеченных факторов приводит к максимальному изменению конформаций макромолекул и дипольно-сегментальных потерь в переходной области.

Изложенное выше дает основание сделать предположение об изменении характера кривых $\Delta \tg \delta_{\max} = f(T)$ при изменении последовательности термической обработки. Например, если образцы пластифицированного ПВХ (22,9 вес.% ДОФ) после быстрого охлаждения от температуры 190° предварительно выдержать в переходной области (для данной системы 60°) в течение 24 час., а затем провести обычный цикл термообработки (24 часа) при 0—100°, то в этом случае наблюдается иной характер левой ветви кривой зависимости $\Delta \tg \delta_{\max} = f(T)$ (рис. 2, кривая 5). В интервале температур 0—60° пластифицированный ПВХ, как и следовало ожидать, сохраняет постоянное, максимальное значение $\Delta \tg \delta_{\max}$, соответствующее температуре 60°. Результаты этого эксперимента вполне согласуются с изложенной выше точкой зрения и не нуждаются в дополнительной интерпретации. По-видимому, аналогичная картина (кривые с насыщением) будет наблюдаться и при медленном охлаждении образцов.

Поступила в редакцию
6 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Овчинников, П. М. Маргулис, Б. Ф. Теплов, Высокомолек. соед., **B17**, 306, 1975.
2. В. П. Лебедев, Л. Е. Дерлюкова, И. Н. Разинская, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., **7**, 333, 1965.
3. S. Krimm, S. Enomoto, J. Polymer Sci., **A2**, 669, 1964.
4. H. U. Pohl, D. O. Himmel, Makromolek. Chem., **113**, 190, 1968.
5. Г. П. Михайлов, Д. М. Миркамолов, Ю. Я. Гоглиб, Высокомолек. соед., **A9**, 9, 1967.
6. J. Majer, Chem. promysl., **17**, 141, 1967.
7. Б. П. Штаркман, Пластификация поливинилхлорида, «Химия», 1975, стр. 176.
8. A. J. Kovacs, J. Polymer Sci., **30**, 131, 1958.

SOME SPECIFIC FEATURES OF THE CHANGE OF THE DIPOLE-SEGMENTAL LOSSES OF PLASTICIZED POLY(VINYL CHLORIDE) UPON HEAT TREATMENT

Margulis P. M., Tsareva L. A., Ovchinnikov Yu. V.
Pomerantseva E. G., Zueva N. A.

Summary

During heat treatment of quenched plasticized PVC samples, the maximum value of the dipole-segmental losses ($\tg \delta_{\max}$) decreases. The changes of $\tg \delta_{\max}$ are greatest at the heat treatment temperatures corresponding to the region of the transition from glassy into high-elastic state. The factor determining the changes of $\tg \delta_{\max}$ during heat treatment in the glassy state is the degree of approach from a nonequilibrium to an equilibrium structure, and in the high-elastic region the degree of departure of the structure of quenched samples from its equilibrium state.