

словлено значительным содержанием высокомолекулярных фракций (рис. 1). Объемы удерживания, соответствующие указанным выше модальностям, как видно из рис. 3, хорошо согласуются с величинами их молекулярных масс. На этом же рисунке представлена калибровочная зависимость для ПС, которая определяет границы калибровок в области высоких молекулярных масс. С использованием полученных калибровок были рассчитаны параметры ММР исследованных образцов. Результаты представлены в таблице. При поликонденсации дифенилдиэтилсилиана в растворе дифенилметана (рис. 1) образующийся полимер не содержит высокомолекулярной фракции и его полидисперсность не превышает величины 1,75. С целью проверки правильности проведенной калибровочной процедуры методом измерения тепловых эффектов конденсации [4] были измерены величины среднечисленных молекулярных масс двух исследованных образцов. Как видно из таблицы, измеренные величины совпадают с расчетными значениями с учетом остаточного мономера.

Таким образом, образование кремний- и германийорганических полимеров с диацетиленовыми группировками в цепи при термической дегидрополиконденсации происходит по ступенчатому механизму поликонденсационного процесса, а полученные полимеры имеют молекулярные массы от 1500 до 3000 и индекс полидисперсности от 1,7 до 3,5.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
11 X 1979

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 170.
2. В. И. Милов, Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, А. М. Сладков, Л. К. Лунева, Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по химии ацетиленов, «Мецниереба», 1975, стр. 461.
3. А. Й. Кузавев, С. Д. Колесникова, А. А. Брикенштейн, Высокомолек. соед., A17, 1327, 1975.
4. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A9, 2754, 1967.

УДК 541.64:539.2

#### РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПЛАСТИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ, ИЗУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРЕТНО- ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Лущейкин Г. А., Джуманбаев Х. Д., Барштейн Р. С.

Пластифицированный ПВХ находит широкое применение, поэтому, несмотря на большое число исследований, проведенных ранее [1–3], привлечение новых методов для изучения релаксационных явлений, например электретно-термического анализа, который сочетает высокую разрешающую способность и относительную простоту проведения измерений [4, 5], представляется целесообразным.

Исследования проводили на образцах непластифицированного и пластифицированного ПВХ в виде пластин толщиной ~0,5 мм с нанесенными на них (напылением в вакууме) алюминиевыми электродами диаметром 25 мм. Методика измерений описана подробно в работах [4, 5]. Поляризацию проводили обычно при 90° в течение 30 мин при напряженности поля 30–40 кв/см. После этого охлаждали образец в

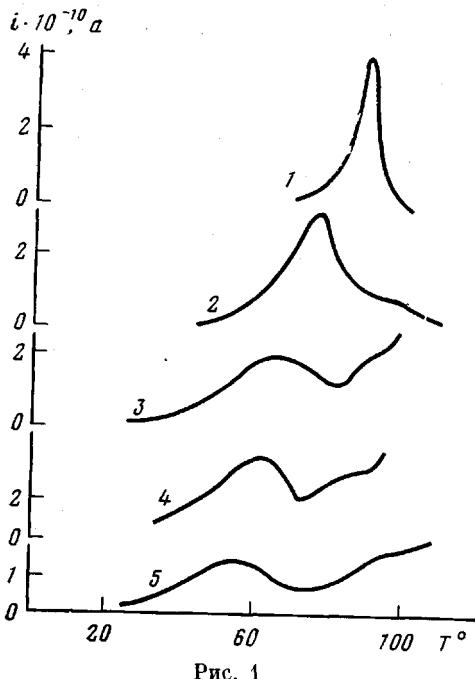


Рис. 1

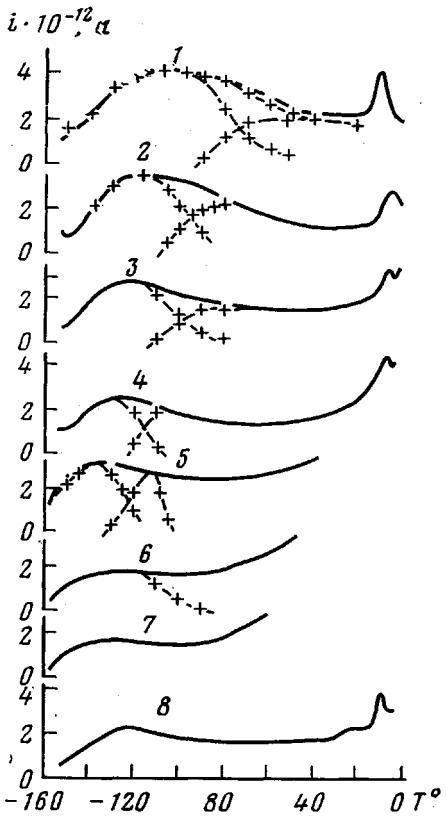


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость тока термо-деполяризации от температуры для ПВХ, содержащего 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 вес. ч. ППА-4 (4) на 100 вес. ч. ПВХ и 15 вес. ч. ДОФ на 100 вес. ч. ПВХ (5) в области стеклования

Рис. 2. Зависимость тока термо-деполяризации от температуры для ПВХ, содержащего 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 30 (6) и 40 вес. ч. ППА-4 на 100 вес. ч. ПВХ (7), а также 15 вес. ч. ДОФ на 100 вес. ч. ПВХ (8) в области низких температур

Рис. 3. Схема зависимостей диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и податливости  $G'$  (а), а также модуля упругости  $E'$  (б) от температуры. Пояснения в тексте

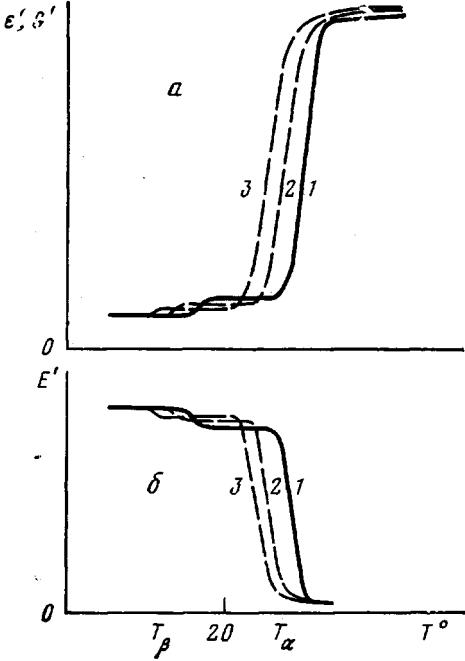


Рис. 3

поле до  $-150^\circ$  и затем нагревали со скоростью  $1 - 2 \text{ град/мин}$ . Малая инерционность измерительной ячейки позволяла получать линейное повышение температуры.

В качестве пластификаторов использовали диоктилфталат (ДОФ) и полиэфирный пластификатор — дибутиловый эфир полипропиленгликольадипинат (ППА-4). Содержание пластификаторов варьировали от 5 до 40 вес. ч. на 100 вес. ч. ПВХ. Использовали ПВХ марки С-70 (плотность  $1,39 \text{ г/см}^3$ ,  $M \sim 60\,000$ ).

На температурной зависимости тока термодеполяризации видны два максимума — в области стеклования ( $\alpha$ ) и в области низких температур ( $\beta$ ) (рис. 1, 2). При введении в ПВХ пластификатора  $\alpha$ -максимум сдвигается в сторону более низких температур соответственно снижению  $T_c$ -пластика. В то же время в области стеклования непластифицированного ПВХ наблюдается максимум, площадь которого  $\sim 0,1$  от общей площади  $\alpha$ -максимума. Известно [5], что площадь под кривой тока термодеполяризации пропорциональна инкременту диэлектрической проницаемости  $\Delta\epsilon$ , величина которого в свою очередь пропорциональна числу диполей в единице объема и квадрату эффективного дипольного момента  $\mu_{\text{eff}}$ . Очевидно, вследствие введения пластификатора подвижность большей части сегментов возрастает, но некоторая часть их ( $\sim 10\%$ ) не меняет своей подвижности. По-видимому, эта часть сегментов расположена в непластифицированных областях полимера. Увеличение содержания пластификатора до 20 вес.ч. на 100 вес.ч. ПВХ практически не изменяло  $\Delta\epsilon$ , которое сохранилось  $\sim 15$ , что согласуется с данными, опубликованными в работе [2] при низкочастотных измерениях.

Значения  $\Delta\epsilon$  в области  $\beta$ -релаксации непластифицированного полимера близки к полученным при измерениях на переменном токе ( $\Delta\epsilon = 0,6 - 0,7$ ). С увеличением содержания пластификатора температура максимума, соответствующая  $\beta$ -релаксации, понижается, что можно объяснить уменьшением взаимодействия между соседними C—Cl-группами, в результате чего время релаксации тоже уменьшается. Одновременно с увеличением содержания пластификатора уменьшается инкремент диэлектрической проницаемости  $\Delta\epsilon$ . При введении от 5 до 40 вес.ч. ППА-4 на 100 вес.ч. ПВХ  $\Delta\epsilon$  снижается от 0,70 до 0,16 соответственно. Полагают, что это явление, связанное с возрастанием вероятности более жестких конформаций цепей [6], является следствием изменения надмолекулярного строения ПВХ [7]. По-видимому, введение полярных молекул пластификатора препятствует локальной подвижности C—Cl-групп, что приводит к уменьшению эффективного дипольного момента  $\mu_{\text{eff}}$  вследствие уменьшения коэффициента корреляции  $g$  ( $\mu_{\text{eff}} = \mu_0 \sqrt{g}$  [8]). В результате снижается и величина  $\Delta\epsilon$ .

Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  зависит от частоты в общем виде по формуле [8]

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon \int_0^\infty \frac{F(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

где  $\omega$  — частота поля и  $F(\tau)$  — функция распределения времен релаксации. Поскольку  $\Delta\epsilon$  складывается из инкрементов диэлектрической проницаемости, соответствующих дипольно-групповым ( $\beta$ ) и дипольно-сегментальным ( $\alpha$ ) потерям,  $\Delta\epsilon_\beta$  и  $\Delta\epsilon_\alpha$ , то

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon_\beta \int_0^\infty \frac{F_\beta(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \Delta\epsilon_\alpha \int_0^\infty \frac{F_\alpha(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Если принять, что функция распределения  $F(\tau)$  имеет вид функции Фуоса — Кирквуда, то вид зависимостей  $\epsilon'$  однозначно определяется наивероятнейшими временами релаксации и параметрами распределения  $\lambda$ . Величина  $\lambda$  в области  $\beta$ -релаксации растет с увеличением содержания пластификатора, спектр сужается, что характерно для пластифицированных по-

лимеров. Если для непластифицированного ПВХ  $\lambda=0,16$ , то для пластифицированного 10 и 20 вес.ч. ППА-4  $\lambda$  растет до 0,25 и 0,5 соответственно. Для механической податливости  $G'$  ( $G'=1/E'$ , где  $E'$  – модуль упругости) имеем зависимость [9], аналогичную  $\varepsilon'$

$$G' = G_\infty + \Delta G_\beta \int_0^\infty \frac{F_\beta(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \Delta G_\alpha \int_0^\infty \frac{F_\alpha(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Вырождение  $\Delta \varepsilon_\beta$  приводит к снижению  $\varepsilon'$  в диапазоне температур от  $T_\beta$  до  $T_\alpha=T_c$ . Следует ожидать, что и для механической податливости вследствие снижения вклада, вносимого локальной подвижностью,  $G'$  будет уменьшаться в диапазоне температур от  $T_\beta$  до  $T_c$ . Это приведет к росту модуля упругости  $E'$  в этом диапазоне.

Таким образом, для модуля упругости следует ожидать появление температурной зависимости, представленной на рис. 3, где кривые 1–3 соответствуют температурным зависимостям  $E'$  при увеличении содержания пластификатора от 0 (кривая 1) до  $n_1$  и  $n_2$  при  $n_1 < n_2$  (кривые 2 и 3 соответственно). Подобные зависимости наблюдали экспериментально, в частности при пластификации полидодеканамида [10]. Эффект повышения модуля упругости при введении пластификатора ниже  $T_c$  называют «антипластификацией» [11]. Вопрос о причинах такого «аномального» роста  $E'$  подробно изучался в работе [12], где показана возможность упорядочения молекул в стеклообразном состоянии при введении пластификатора, вызывающего этот эффект. Результаты данной работы не указывают на эффект упорядочения. Независимо от того, чем обусловлен процесс снижения  $\Delta \varepsilon_\beta$  и  $\Delta G_\beta$  при пластификации, должен наблюдаться эффект возрастания  $E'$ . Отметим, что в работе [11] приведена температурная зависимость механических потерь в области  $\beta$ -релаксации, согласно которой при введении уже 20 вес.ч. ППА-4 максимум  $\beta$ -потерь резко уменьшается, что указывает на снижение  $\Delta G_\beta$ .

Зная величину  $\Delta G_\beta$ , можно по изменению  $\Delta \varepsilon_\beta$  при пластификации попытаться оценить изменение  $\Delta G_\beta$  и соответственно изменение модуля упругости, т. е. эффект «антипластификации», по данным электретно-термического анализа. Например, введение 20 вес.ч. ППА-4 уменьшает  $\Delta \varepsilon_\beta$  на 0,48, что при  $\varepsilon'=5$  составляет 9,6% от общей величины. По данным работы [12], введение такого же количества пластификатора увеличивает скорость звука при температурах, лежащих между  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксациями на 20%, т. е. модуль упругости увеличивается на ~9,5% (на ожидаемую величину).

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
11 X 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Ishida, Kolloid Z., 168, 29, 1960.
2. У. Редди, В. сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, «Мир», 1968, стр. 138.
3. N. G. McCrum, G. W. Read, G. Williams, Anelastic and dielectric effects in Polymer Solids, ed by Wiley, 1967.
4. Г. А. Лущейкин, Л. И. Войтешонок, Высокомолек. соед., A16, 1364, 1974.
5. Г. А. Лущейкин, Полимерные электреты, «Химия», 1976.
6. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Д. М. Миркамилов, Ю. Я. Готлиб, Б. З. Волчек, Высокомолек. соед., A9, 1967, 1967.
7. Б. П. Штаркман, Пластификация поливинилхлорида, «Химия», 1975.
8. Электрические свойства полимеров, под ред. Б. И. Сажина, «Химия», 1970.
9. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
10. K. H. Illers, Makromolek. Chem., 58, 168, 1960.
11. И. И. Перепечко, Л. А. Ушаков, Р. С. Барштейн, Пласт. массы, 1971, № 10, 35.
12. И. И. Перепечко, Л. А. Ушаков, Р. С. Барштейн, Высокомолек. соед., A14, 2553, 1972.