

92°. Поскольку оптическая плотность при прочих равных условиях (изменения от времени проводили на одной и той же пленке) пропорциональна концентрации соответствующих данной частоте связей согласно закону Ламберта-Беера, то тангенс угла наклона соответствующих временных зависимостей в начальный момент времени пропорционален константе скорости процесса омыления. Поэтому из измерения температурных зависимостей скорости изменения оптической плотности полос 1470 и 1060 см<sup>-1</sup> при малых временах можно найти энергию активации процесса омыления, которая, как следует из анализа представленных на рис. 3 данных, равна 100 кДж/моль.

Предварительные исследования, проведенные нами, показали, что в процессе омыления возникает оптическая граница, ясно видимая в микроскоп и движущаяся в глубь от поверхности пленки. При этом концентрация образующихся сульфогрупп на единицу омыленного объема не зависит от координаты оптической границы. Из литературных данных известно [10], что энергия активации диффузии электролитов в перфторированные полимеры, например фторопласт-4, не превышает 50 кДж/моль. Таким образом, можно предположить, что процесс омыления раствором NaOH происходит на границе между омыленным и неомыленным (гидрофобным) полимером, и лимитирующей стадией будет химическая реакция гидролиза групп  $-\text{SO}_2\text{F}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Thomas V. H. In: Proc. Oronzio de Nora Symp. Chlorine Technol. Milano: 1979, p. 167.
2. Ромашин О. П., Рябов Э. Ф., Кубасов В. Л. Химич. пром-сть, 1978, № 10, с. 44.
3. Паншин Ю. А., Дрейман Н. А., Андреева А. И., Манечкина О. Н. Пласт. массы, 1977, № 8, с. 7.
4. Грицаева Г. А., Шулепова Н. Я., Новиков Г. И., Бутылин Б. А., Дрейман И. А., Паншин Ю. А., Третьяк А. Н. Пласт. массы, 1980, № 6, с. 26.
5. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 240 с.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 161 с.
7. Nauritz K. A., Lowry S. R. Polymer Preprints, 1978, v. 19, № 2, p. 336.
8. Heitner-Wirgnin C. Polymer, 1979, v. 20, № 3, p. 371.
9. Falk M. Canad. J. Chem., 1980, v. 58, № 10, p. 1495.
10. Иорданский А. Л., Штерензон А. Л., Мусеев Ю. В., Заиков Г. Е. Успехи химии, 1979, т. 48, вып. 8, с. 1460.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
10.XII.1980

УДК 541.64:539.2

#### ВЛИЯНИЕ НЕБОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА СТРУКТУРУ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Ганчева Т.С., Маринова А.Т.*

Авторы работ [1–5] отмечали, что при введении небольших количеств пластификаторов в ПВХ происходило экстремальное изменение некоторых физико-механических свойств (изменение прочности на растяжение и твердость, относительного удлинения при растяжении, ударной прочности и изменение температуры стеклования). Для объяснения наблюдаемых эффектов до сих пор не существует единого мнения [6]. Высказанные предположения не всегда соответствуют современным представлениям о структуре полимеров [7–11]. В большей части исследований не учитывали пластифицирующего эффекта введенных в полимер различ-

ных по природе и количеству добавок: стабилизаторов, смазок, наполнителей и др.

Исследования надмолекулярной структуры ПВХ, содержащих небольшие количества пластификаторов, все еще недостаточны [6]. Считается, что при пластификации изменяется структура ПВХ, которая оказывает определяющее влияние на весь комплекс свойств полимерной смеси. В то же время известно [6], что в зависимости от характера распределения пластификатора в полимере, пластификацию разделяют на структурную и молекулярную, характеризующиеся особыми закономерностями.

В предыдущих исследованиях одного из авторов [12] установлено, что для хорошо совместимых с полимером пластификаторов видны различия в свойствах при концентрации пластификатора до 1% и выше.

Пластифицирующий эффект и предел концентраций, при которой наблюдаются различия, существенно зависят от состава, количества и последовательности добавления различных по природе добавок [13]. Так, например, установлено, что небольшие количества пластификаторов (до 1 вес. ч) оказывают специфическое влияние на долговечность [13], релаксацию напряжений [14], физические переходы и другие физико-механические свойства смесей ПВХ [15].

В настоящем исследовании рассмотрено влияние некоторых пластификаторов на структуру и технологические свойства ПВХ.

При проведении исследований использовали супензионный ПВХ марки БГС 8804-76; пластификаторы — дигизоктилфталат (ДИОФ), дибутилфталат (ДБФ), диоктилдицинат (ДОА) марки БГС 5788-65, 5203-64.

Пластификаторы в небольших количествах (до 1 вес. ч) добавляли в виде эфирного раствора в ПВХ; затем интенсивно гомогенизировали и нагревали смесь в течение 2 ч при температуре 323 К для удаления растворителя. При использовании более высоких концентраций пластификаторы вводили без растворителя.

Микроскопические наблюдения проводили на электронном микроскопе «ТЕМ SKAN JEM 100 С». Использовали адгезионные углеродные реплики, натянутые хромом [16], полученные с поверхностью скола. Перед сколом образцы замораживали в жидким азоте в продолжение 5 ч.

Термомеханические исследования проводили на усовершенствованной модели динамометрических весов Каргина [12, 17]. Образцы готовили прессованием при 438 К и давлении  $245 \cdot 10^{-4}$  Н/м<sup>2</sup>. Для устранения внутренних напряжений образцы подвергали термической обработке в продолжение 6 ч при 393 К.

Рентгенограммы получены с использованием рентгеновской установки типа М-62. Степень кристалличности вычисляли согласно работе [18].

Физико-механические испытания проводили на испытательной машине «Инстрон ТТ-М» при 293 К и скорости деформации 50 мм/мин.

Пластограммы получали на пластографе «Брабендер» типа PLV-131 при температуре смесительной камеры 485 К и оборотах вала 60 мин<sup>-1</sup>. Отсчитывали равновесный врачающий момент  $M_{\text{равн}}$ .

Электронно-микроскопические исследования образцов ПВХ с небольшими добавками ДИОФ свидетельствуют о том, что при содержании пластификатора 0,1 вес. ч видны мелкозернистые образования, отличающиеся от образований чистого ПВХ (рис. 1, *a, б*). При содержании пластификатора 0,25 вес. ч размеры мелкозернистых глобуллярных образований увеличиваются до 600 Å. В отдельных местах наблюдали упорядочение глобул в виде цепочек структур. С увеличением содержания пластификатора распределение этих образований становится более равномерным и уплотненным.

Подобную структуру наблюдали и при добавлении к ПВХ небольших количеств ДБФ (0,25 и 0,5 вес. ч (рис. 1, *в, г*)).

Иную структуру имели образцы, содержащие ограниченно совмещающийся с ПВХ пластификатор ДОА (рис. 1, *д–ж*). Как видно из рисунка, при небольших количествах ДОА (от 0,25 до 2 вес. ч) происходит равномерное распределение глобуллярных образований (рис. 1, *д*). При увеличении концентрации пластификатора в полимере появляется зернистая структура с размером отдельных образований ~800 Å. При большем увеличении виден негомогенно распределенный пластификатор в объеме

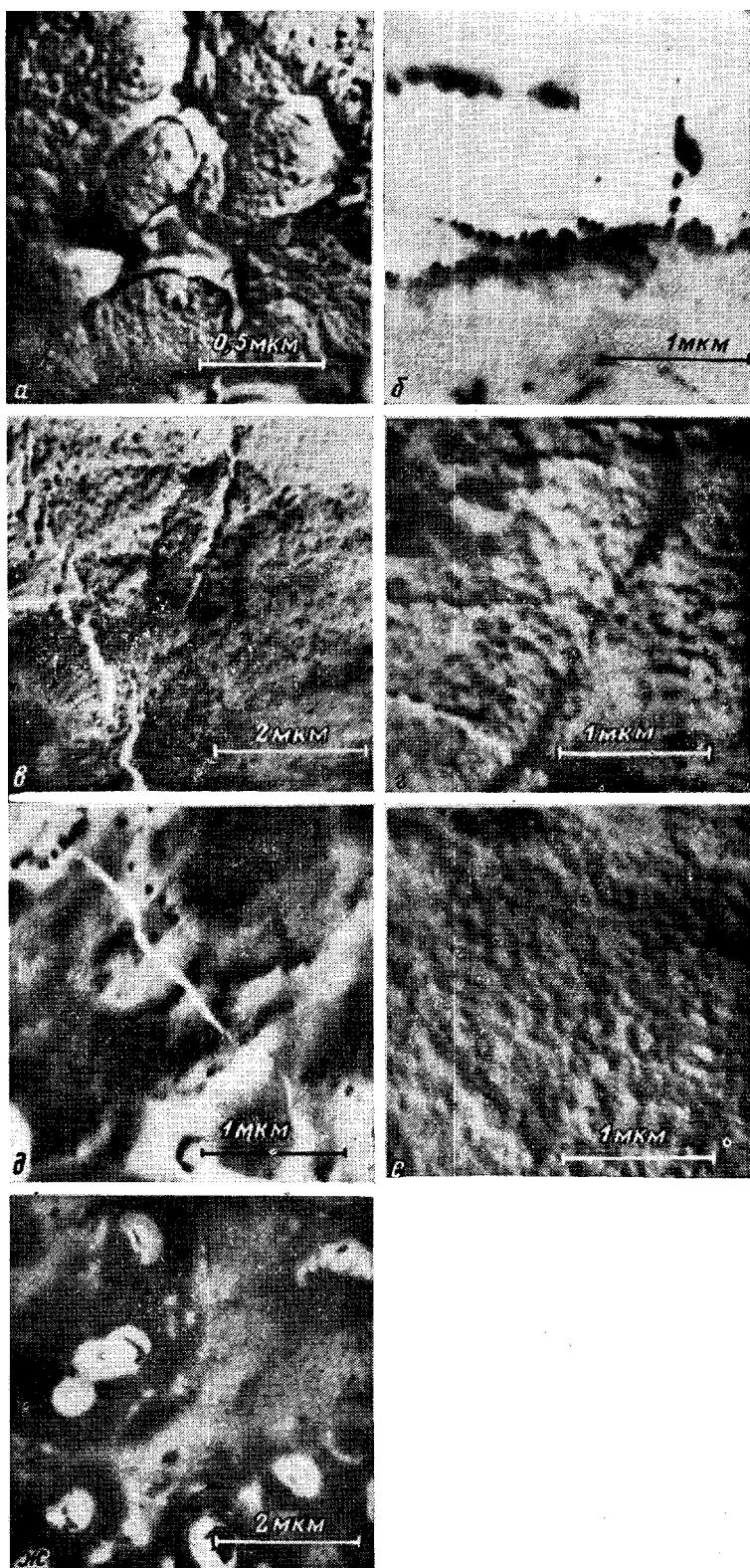


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии композиций ПВХ, содержащих пластификаторы исходного ПВХ (а); ПВХ с 0,1 вес. ч ДИОФ (б); ПВХ с 0,25 и 0,5 вес. ч ДБФ (в, г); ПВХ с 0,25, 0,5 и 2 вес. ч ДАО (д – ж)

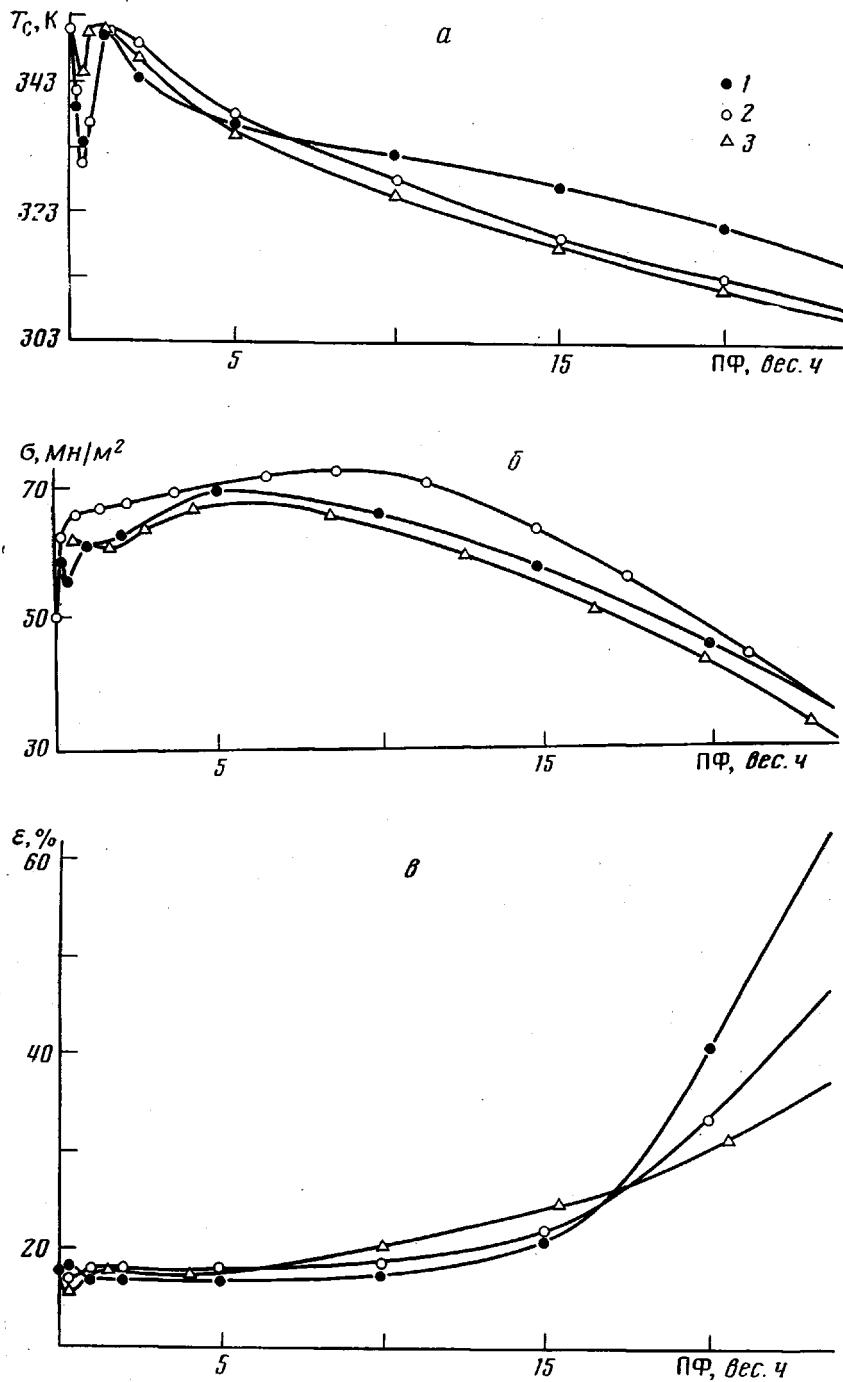


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования (*α*), прочности на растяжение (*β*) и относительного удлинения ПВХ (*γ*) от содержания пластификаторов ДИОФ (1), ДБФ (2) и ДОА (3)

полимерной матрицы. Вокруг областей, в которых концентрируется пластификатор, вероятно, образуется граничный слой.

Наблюдаемые изменения в структуре ПВХ под влиянием небольших количеств пластификаторов подтверждаются и данными рентгеноструктурного анализа. Они показывают, что кристалличность смесей ПВХ с

ДИОФ увеличивается с 12% для чистого ПВХ до 16% для ПВХ с пластификатором 0,25 вес. ч ДИОФ и до 18% с 0,5 вес. ч ДИОФ.

Наблюдаемые структурные изменения под влиянием пластификаторов коррелируют с изменением некоторых физико-механических свойств полимера. Ясно выраженные минимумы на зависимости температуры стеклования от содержания пластификаторов наблюдаются при содержании 0,25 вес. ч пластификатора (рис. 2, а). По всей вероятности, в условиях повышенной сегментальной подвижности и увеличивающегося сольватирующего эффекта пластификатора создаются условия для перехода части макромолекул из глобулярной в более распрямленную конформацию. В результате повышается плотность молекулярной упаковки в межглобулярных участках, причем происходит изменение всего комплекса свойств, соответствующего этому состоянию. Установлено, что равновесный вращающий момент (согласно пластограмме для той же концентрации пластификатора (0,25 вес. ч)) имеет более низкое значение по сравнению с вращающим моментом для смеси, содержащей 0,5 и 1 вес. ч пластификатора. Изменения вязкости полимерного расплава в зависимости от концентрации пластификатора подтвердили влияние добавок на свойства полимера.

$M_{\text{равн}}$ , Н/м	29,0 <sup>1</sup>	23,5(0,25) <sup>2</sup>	24,5(0,5)	24,0(1,0)	23,0(2,0)
$\eta$ , кПа·с	46	43	46	44	41

Изменение физико-механических свойств ПВХ соответствует термо-механическим и структурным изменениям (рис. 2, б, в). Уплотненной надмолекулярной структуре ПВХ, содержащего 0,25 вес. ч. пластификатора отвечает резкое увеличение прочности на растяжение и долговечности [17] и уменьшение относительного удлинения, после чего эти показатели существенно не изменяются до концентраций 5–10 вес. ч пластификаторов.

Результаты проведенных исследований подтверждают мнение о том, что пластификатор, добавленный в небольших количествах, распределяется в неплотных областях, состоящих из природных цепей, и облегчает их сегментальную подвижность. Создаются условия для уплотнения структуры и усиления кооперативного механизма теплового и поступательного движения макромолекул.

Физико-механические и реологические свойства полимера изменяются в зависимости от количества добавленного пластификатора.

Анализ полученных экспериментальных данных дает основание считать, что добавленные в небольших количествах пластификаторы распределяются в микрообластях, где концентрируются проходные макромолекулы. При этом создается предпосылка для увеличения их сегментальной подвижности и снижения температуры стеклования полимера. С увеличением концентрации пластификатора их сольватирующее действие нарастает и способствует увеличению плотности молекулярной упаковки и повышению температуры стеклования. При более высоких концентрациях пластификаторы, вероятно, распределяются на молекулярном уровне во всем объеме полимерной матрицы и проявляют пластифицирующее действие. Электронно-микроскопические наблюдения подтверждают предположение о том, что в условиях переработки характерная для ПВХ глобулярная структура [6] под влиянием добавок уплотняется в более крупные структурные образования — глобулярные агрегаты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Feuchs O., Frey H. H. Kunststoffe, 1959, B. 49, № 5, S. 213.
2. Leuchs S. Kunststoffe, 1956, B. 46, № 12, S. 547.
3. Weilling M. S. Rubber and Plast. Age, 1957, № 7, p. 610.

<sup>1</sup> Для чистого ПВХ.

<sup>2</sup> Цифры в скобках — содержание ДИОФ в вес. ч.

4. Андрианова Г. П., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 9, с. 266.
5. Гастельман Н. Я., Помогайло Н. Д., Шоповалов Ю. И., Фабрикант Л. Н., Позигун А. И. Механика полимеров, 1966, № 6, с. 813.
6. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975, с. 207.
7. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967, с. 170.
8. Geil P. H. J. Macromolec. Sci. B, 1976, v. 12, № 1, p. 173.
9. Yeh G. S. J. Makromolek. Sci. B, 1972, v. 6, № 3, p. 465.
10. Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1973, с. 15, № 5, с. 1154.
11. Козлов П. В. ЖВХО, 1964, т. 9, № 6, с. 661.
12. Натов М. А., Ганчева Т. С. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 2, с. 273.
13. Натов М. А., Ганчева Т. С. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 1, с. 2354.
14. Хонг Ч. Т., Ганчева Т. С., Натов М. А. Механика полимеров, 1972, № 5, с. 916.
15. Natow M. A., Gantscheva T. S. Plaste und Kautschuk, 1972, B. 19, № 6, S. 416.
16. Безрук Л. И. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2046.
17. Натов М. А., Ганчева Т. С., Маринова А. Т., Златков Т. Б. А.с. 45067 (НРБ).
18. Зильберман Е. А. Получение свойства поливинилхлорида. М.: Химия, 1968, с. 211.

Высший машинно-электротехнический  
институт им. В. И. Ленина,  
Болгария

Поступила в редакцию  
15.XII.1980

УДК 541.64:547.73+537.226

## ОБ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ТИОФЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

*Старостина Т. А., Материков В. Л., Гильман А. Б.,  
Возженников В. М., Рыбакова Л. Ф.*

Ранее нами было установлено, что тиофен,  $\alpha, \beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорвинилтиофен и 2-винилтиофен способны образовывать полимеры в плазме тлеющего разряда [1]. Уже первые исследования показали, что такие полимеры обладают высокой термостойкостью [2] и достаточно хорошими изоляционными свойствами в тонком слое [1].

Настоящая работа посвящена определению диэлектрических характеристик полимеров, синтезированных с использованием плазмы тлеющего разряда на основе тиофена,  $\alpha, \beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорвинилтиофена и 2-винилтиофена.

Образцы для исследования были получены по методике, подробно описанной ранее [3]. Условия нанесения пленок были аналогичны приведенным в работе [1]. В качестве подложки для пленок полимера использовали тонкую (~50 мкм) алюминиевую фольгу, которая служила одной из обкладок конденсатора при измерениях. Другой обкладкой служил слой алюминия (толщина ~0,8 мкм), нанесенный путем вакуумного термопрессования через маску. Толщину пленок контролировали по времени их нанесения, она составляла 2,5; 12 и 2,4 мкм для тиофена,  $\alpha, \beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорвинилтиофена и 2-винилтиофена соответственно.

Измерения емкости и электропроводности проводили с помощью моста Е8-2 (рабочая частота 1 кГц) в вакууме 1,3–13 Па в интервале температур –180–+200°. На воздухе пленки полимера адсорбировали воду и кислород, что оказывало влияние на измеряемые величины емкости и электропроводности. В связи с этим образцы выдерживали в измерительной ячейке под вакуумом в течение 1–1,5 ч, пока показания прибора не стабилизировались.

Вычисление удельной электропроводности  $\sigma$  и относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_a/\epsilon_0$  проводили по формулам классического плоского конденсатора. Наибольший вклад в ошибку при определении  $\sigma$  и  $\epsilon_a/\epsilon_0$  вносила неопределенность в толщине пленок (~10% от номинала), остальные параметры были определены с большей степенью точности. Максимальная возможная ошибка в определении  $\sigma$  не превышала ~10–15%;  $\epsilon_a/\epsilon_0$  ~15% во всем температурном интервале.

Измерения проводили на трех-четырех образцах. Усреднение результатов осуществляли по прямому и обратному ходу температурной зависимости  $\sigma$  и  $\epsilon_a/\epsilon_0$  для каждого образца, а затем для всех исследованных образцов каждого полимера.