

Таким образом, нелинейность наследственного деформационного поведения аморфно-кристаллических полимеров для целого ряда из них обусловлена гетерогенностью их структуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Володин В. П., Федоров Ю. Н. В кн.: Механизмы релаксационных явлений в твердых телах. Воронеж: Воронежск. политехн. ин-т, 1981, с. 260.
2. Аицупов Ю. А., Володин В. П., Кувшинский Е. В. Механика полимеров, 1972, № 6, с. 987.
3. Аицупов Ю. А., Володин В. П., Костерина Г. Н., Кувшинский Е. В. Механика полимеров, 1974, № 3, с. 540.
4. Тернер С. Механические испытания пластмасс. М.: Машиностроение, 1979. 186 с.
5. Аверкин Б. А., Володин В. П., Степанов А. Б. В кн.: Механизмы релаксационных явлений в твердых телах. Воронеж: Воронежск. политехн. ин-т, 1981, с. 286.
6. Володин В. П., Горячко В. И., Федоров Ю. Н., Семенов И. В. А.с. 855427 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1981, № 30, с. 187.
7. Аверкин Б. А., Володин В. П., Гут С. Б. Ползучесть полиолефинов. Механика полимеров, 1978, № 1, с. 22.

Ленинградский политехнический  
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию  
23.II.1983

УДК 541.64 : 537.8 : 539.199

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АНТИСТАТИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА СЕГМЕНТАЛЬНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА МЕТОДОМ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ

Сапрыгин В. Н., Коварский А. Л., Ильина И. А.,  
Шевердяев О. Н., Афанасьев С. Р.

Поверхностно-активные вещества находят широкое применение в качестве антистатических добавок для уменьшения электризуемости полимерных изделий [1].

В последние годы детально исследуется механизм действия ПАВ-антистатиков, их подвижность в полимерной матрице и кинетика десорбции, а также влияние этих добавок на термостойкость полимеров [2—4].

При составлении композиций необходимо установить влияние антистатических добавок на физические свойства полимера — релаксационные и реологические. Именно этими свойствами в значительной степени определяется качество изделий из пластмасс, интервал рабочих температур, технологические условия переработки.

В настоящей работе методом термостимулированной деполяризации (ТСД) проведен анализ времен релаксации и температур стеклования ( $\alpha$ -релаксационный переход) ПВХ с добавками ПАВ-антистатиков — оксиэтилинованных моноэтаноламидов СЖК-сintамида 5 (С-5), сintамида 10 (С-10), сintамида 510 (С-510).

Общая формула сintамидов 5 и 10



где  $n=5$  (С-5) и  $10$  (С-10).

В молекуле сintамида С-510 одна из оксиэтильных цепочек заменена на оксипропильную.

В основе метода ТСД лежит анализ токов, возникающих в полимере при «размораживании» вращательной подвижности полярных участков

макромолекул, поляризованных и «замороженных» в электрическом поле [5, 6].

В работе использовали ПВХ марки М-64 без предварительной очистки. Тонкие пленки полимера (50–100 мкм) получали из раствора в метилэтилкетоне с добавлением антисстатиков от 2,5 до 10 вес. ч. на 100 вес. ч. полимера. Сушку образцов проводили в вакууме в течение 72 ч с постепенным повышением температуры до 60°.

Электропроводящее покрытие создавали, напрессовывая алюминиевую фольгу толщиной 0,15 мкм на обе стороны пленки. Образцы диаметром 30 мм помещали в терmostатируемую камеру между двумя металлическими электродами, соединенными с источником постоянного тока. Через камеру постоянно пропускали пары жидкого азота. Нагревательные элементы, термопара и платиновый термометр сопротивления были смонтированы непосредственно в электроды.

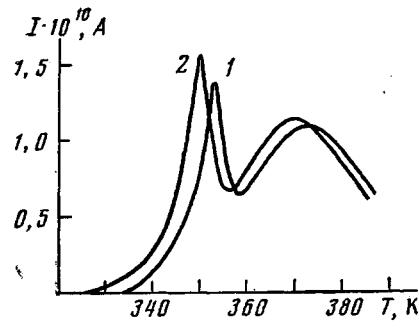


Рис. 1

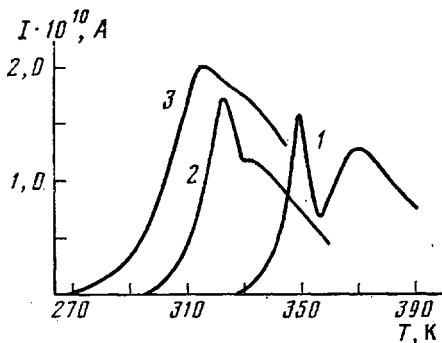


Рис. 2

Рис. 1. Токи ТСД в пленках ПВХ, полученных прессованием (1) и литьем из раствора (2)

Рис. 2. Токи ТСД в ПВХ (1) и в ПВХ с добавками С-510 в количестве 2,5 (2) и 10 вес. ч. (3)

Поляризацию проводили при 383 К в электрическом поле напряженностью 10 кВ/см в течение 25 мин. Поляризованные образцы охлаждали до комнатной температуры со скоростью 30° в мин. Токи деполяризации регистрировали электрометром ИТН-7 с чувствительностью  $2 \cdot 10^{-16}$  А. Линейный разогрев, контролируемый программатором, осуществлялся со скоростью 2 град/мин.

Более подробно использованная установка описана в работе [7].

Физические основы и математический аппарат метода ТСД достаточно полно приведены в работах [5, 6]. В настоящей работе энергию активации деполяризации  $W$  определяли по начальному участку кривой ТСД (метод Гарлика — Гибсона)

$$\lg I = C - \frac{W}{RT},$$

где  $I$  — ток деполяризации,  $C$  — константа. Время релаксации в максимуме пика ТСД рассчитывали по уравнению  $\tau_{\max} = \frac{RT^2}{bW}$  ( $T_{\max}$  — температура максимума пика,  $b$  — скорость нагревания).

Экспериментальные ошибки составляли 10% при определении  $\tau$  и  $W$  и  $\pm 1-2^\circ$  при определении  $T_c$ .

Кривые ТСД для образцов ПВХ, не содержащих антисстатических добавок, представлены на рис. 1. В области высоких температур кривые ТСД имеют два максимума. Пик при 350–353 К обусловлен размораживанием сегментальной подвижности (стеклованием). Максимум при более высоких температурах связан с релаксацией объемного заряда, возникающего в результате смещения ионов при поляризации [5].

Для образца, полученного из раствора с последующей сушкой в вакууме, максимум пика стеклования находится на 3° ниже, чем максимум

для прессованного образца, что приближается к ошибке эксперимента. Этот результат показывает, что небольшое количество растворителя (метил-этилкетон), которое остается в образце, не приводит к заметному изменению температуры стеклования полимера.

Как следует из рис. 1,  $T_{ct}$  поливинилхлорида, не содержащего добавок, составляет 350–353 К. Это совпадает с данными, полученными методами диэлектрической и механической релаксации [8].

Время релаксации вращательного движения сегментов в ПВХ при температуре максимума на кривой ТСД равно 175 с, а эффективная энергия активации этого процесса составляет 176 кДж/моль.

Кривые ТСД для композиций ПВХ с антистатиками приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, с увеличением количества антистатика в

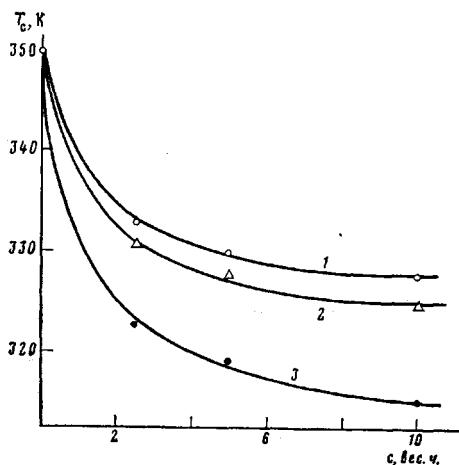


Рис. 3

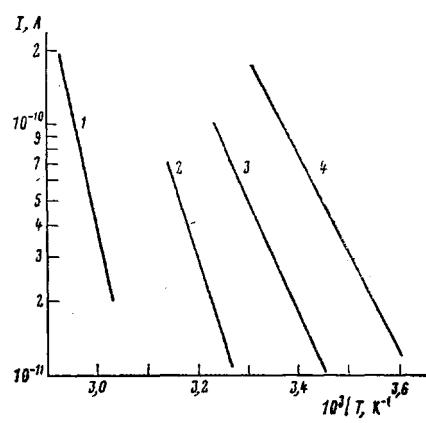


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость температуры стеклования ПВХ от количества с введенного антистатика: 1 – С-5, 2 – С-10, 3 – С-510

Рис. 4. Зависимость  $\lg I$  от  $1/T$  для ПВХ (1) и ПВХ с добавками С-510 в количестве 2,5 (2), 5 (3) и 10 вес. ч. (4)

полимере максимумы токов деполяризации сдвигаются в область низких температур.

Зависимость  $T_c$  от количества введенного антистатика представлена на рис. 3. Введение добавок приводит к резкому изменению температуры стеклования ПВХ. Так, при наличии 10 вес. ч. С-510  $T_c$  уменьшается на 34°.

При введении добавок изменяется не только  $T_c$  полимера, но также энергия активации вращательного движения сегментов полимера (рис. 4, таблица). Уменьшение  $W$  свидетельствует о том, что добавки понижают энергию межмолекулярного взаимодействия, что приводит к возрастанию сегментальной подвижности.

В таблице приведены также значения времен вращательной релаксации сегментов при постоянной температуре (330 К). Как видно из таблицы, введение антистатиков приводит к уменьшению времен релаксации на ~2 частотных порядка по сравнению с исходным ПВХ.

По величине пластифицирующего эффекта использованные в работе антистатики различаются. Наиболее сильным пластифицирующим действием обладает С-510. С-5 и С-10 оказывают практически одинаковое влияние на молекулярную подвижность ПВХ. Этот результат связан, по-видимому, с различием в размере молекул добавок. ММ уменьшается в ряду С-510 > С-10 > С-5, соответственно уменьшается и величина пластифицирующего эффекта.

Таким образом, анализ полученных в работе данных показывает, что введение в ПВХ антистатических добавок на основе оксиэтилированных этианоламидов жирных кислот приводит к уменьшению энергии межмолекулярного взаимодействия в полимере, к увеличению гибкости цепи и уменьшению температуры стеклования.

Из анализа кривых, представленных на рис. 3, следует, что наиболее сильно на молекулярную подвижность влияют небольшие количества (до 3 вес. ч.) добавок. Дальнейшее увеличение концентрации антистатика в полимере приводит к менее резкому изменению динамических и активационных параметров (таблица). Можно предположить, что при введении

**Времена релаксации  $\tau$  и энергия активации  $W$  сегментального движения в ПВХ с антистатиками**

Антистатик	Содержание антистатика, вес. ч.	$W$ , кДж/моль	$\tau \cdot 10^{-2}$ , с (330 K)
ПВХ без добавок C-5	2,5	176	480,0
	5,0	126	13,0
	10,0	105	7,9
		92	6,6
C-10	2,5	120	10,0
	5,0	100	7,9
	10,0	88	5,0
C-510	2,5	112	3,2
	5,0	96	2,5
	10,0	82	2,0

добавок до 2–3 вес. ч. образуется истинный раствор антистатика в полимере, а дальнейшее увеличение количества добавок приводит к образованию фазы антистатика, т. е. к микрорасслаиванию системы.

Следует отметить, что пластификация способствует не только уменьшению температуры стеклования полимера, но также и возрастанию подвижности заряженных частиц — ионов. Это проявляется в сдвиге высокотемпературных максимумов тока ТСД с увеличением количества введенного антистатика (рис. 2), причем пики ТСД объемно-зарядовой релаксации сдвигаются при пластификации в область низких температур более резко, чем максимумы, соответствующие  $T_c$ . Это приводит к их частичному перекрыванию при больших количествах добавок и является причиной возрастания максимального тока деполяризации.

Наблюдаемый сдвиг высокотемпературных максимумов может происходить не только из-за увеличения интенсивности молекулярного движения в ПВХ, но также в результате образования дополнительного канала рассасывания объемного заряда при возникновении областей более подвижного компонента при расслаивании системы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Василенок Ю. И. Защита полимеров от статического электричества. Л.: Химия, 1975.
2. Nakatira K., Kondo M. J. Appl. Phys. Japan, 1973, v. 12, № 7, p. 994.
3. Шевердяев О. Н., Иорданский А. Л., Полищук А. Я., Афанасьев С. Р., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1846.
4. Шевердяев О. Н., Папко Р. А., Пудов В. С., Тулов И. И., Слесарев В. В. Пластмассы, 1976, № 8, с. 51.
5. Лушейкин Г. А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1976.
6. Горюховатский Ю. А. Основы термодеполяризационного анализа. М.: Наука, 1981.
7. Kovarskii A. L., Saprygin V. N. Polymer, 1982, v. 23, № 10, p. 974.
8. McCrum N. G., Read B. E., Williams G. Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids. L.: Wiley, 1967.

Всесоюзный заочный политехнический институт

Поступила в редакцию  
13.III.1983