

ре на молекулярном уровне (менее 10%), и жидкости, заполняющей микропоры в объеме пленки на микроуровне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 4 001 367 (США).—Опубл. в РЖХим, 1977, 19Г432П.
2. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 7, с. 484.
3. Гроховская Т. Е., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф., Платэ Н. А. Ас. с. 611436 (СССР).—Опубл. в РЖХим, 1980, 2Т1052П, с. 182.
4. Манин В. Н., Кондратов А. П., Громов А. Н., Клендо Е. М. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 3, с. 202.
5. Манин В. Н., Кондратов А. П., Косарев Ю. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 3, с. 653.
6. Волынский А. Л., Луковкин Г. М., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 787.

Поступила в редакцию
9.XII.1982

УДК 541.64:537.2

О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ И ВОЗНИКАЮЩИМ ПРИ ТРЕНИИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИМ ПОТЕНЦИАЛОМ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Натов М. А., Славова Т. С.

Электризация полимеров при трении в подавляющем большинстве случаев представляет собой нежелательное явление. Для уменьшения этого эффекта в полимер вводят специальные добавки «антистатики», изменяющие его способность к электростатической зарядке.

В настоящее время способность полимера к электризации оценивают в основном по величине объемного и поверхностного электрического сопротивления [1–3]. Этот метод основан на предположении о том, что чем меньше сопротивление полимера, тем выше его проводимость, и, следовательно, меньше способность к электростатическому зарядению [4]. Вместе с тем ряд авторов [5, 6] полагают, что между проводимостью полимера и его способностью к электризации нет корреляции. Отсутствие в литературе единой точки зрения побудило нас изучить этот вопрос на примере ПВХ.

Работа проведена с суспензионным ПВХ марки ПВХ564 (СХК «Девня», НРБ), имеющим следующие основные показатели: содержание влаги и летучих веществ – 0,9%, зольность 0,13%.

В качестве антиэлектростатических добавок использовали промышленно выпускаемые поверхностно-активные вещества¹. Смотилон О (VEB Fettchemie, ГДР) (I), Циразол ALN – GM (II), Циразол LC-PQ (ICI Ltd., Великобритания) (III). Верон K (IV), Веранин (СХК «Верила», НРБ) (V), Леомин HSG (Hoechst AG, ФРГ) (VI), а также алюминиевый порошок (НРБ) и сажи следующих марок ПМ-75, ПМ-100, ДГ-100 (СССР), Р-1250 (ГДР).

ПВХ-композиции получали размешиванием компонентов в шаровой мельнице в течение 60 мин. Из этих композиций при 165° прессовали плитки толщиной 1,5 мм. Из плиток штамповали образцы – диски диаметром 80 мм, которые выдерживали 6 ч при 120° для удаления внутренних напряжений.

Объемное и поверхностное электрическое сопротивление в случае больших величин измеряли на приборе «TERALIN III» (ГДР), в случае малых величин – с помощью места постоянного тока «Мост одинарный» (СССР).

Электризацию полимера изучали на специально сконструированном нами приборе [7]. Как известно, этот процесс включает в себя два этапа: первый связан с

¹ I, II – неионогенные, IV – анионактивное, III, V, VI – катионактивные поверхностно-активные вещества.

возникновением зарядов при трении на поверхности полимера, второй – с нейтрализацией или утечкой возникающих зарядов. К настоящему моменту оба этапа исследованы слабо, по-видимому, из-за отсутствия необходимой аппаратуры. Известен прибор Келемена [8], в котором, однако, необходимо перемещать исследуемый образец от натирающего устройства к вольтметру, что неизбежно приводит к изменению емкости системы и потенциала на поверхности образца. В приборе, описанном Шапоа [5], перемещения образца не происходит – полимерный образец в этом случае заряжается непосредственно от высоковольтного источника. Однако этот прибор позволяет проследить лишь за утечкой зарядов с поверхности полимера и не дает возможности изучить кинетику возникновения электрического заряда. В созданном нами приборе [7] предусмотрена возможность изучения каждой из этих стадий.

Измерения проводили следующим образом. К врачающемуся полимерному образцу прижимали неподвижное натирающее устройство с поверхностью, покрытой шерстяной тканью. При этом фиксировали нарастание электростатического потенциала на поверхности полимера. Когда его величина достигала максимального значения, натирающее устройство отделяли, вращение полимерного образца прекращали и после этого фиксировали кинетику утечки и нейтрализации электрических зарядов.

На рис. 1, а и в представлены кривые изменения электростатического потенциала V от времени для немодифицированного ПВХ, а также для

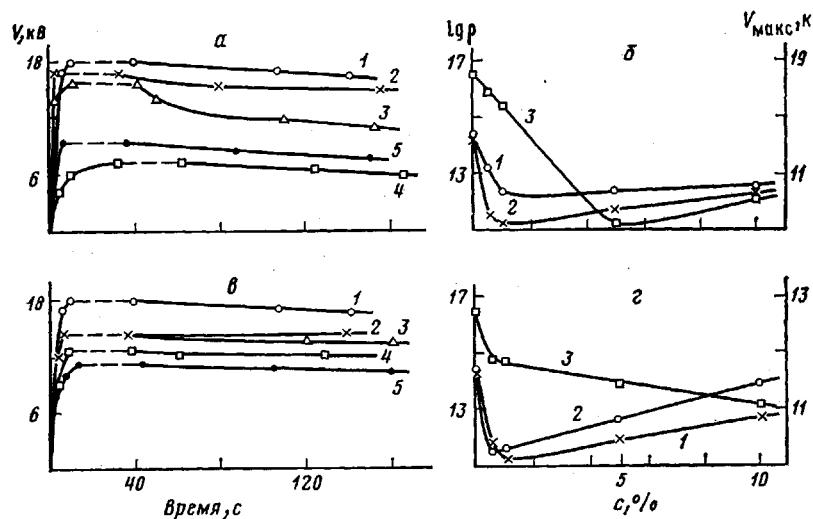


Рис. 1. Кинетические кривые изменения электростатического потенциала ПВХ, модифицированного антиэлектростатическими добавками IV (а) и V (б) в количестве 0 (1), 0,5 (2), 1 (3), 5 (4) и 10 вес.% (5), а также зависимости объемного (1), поверхностного электрического сопротивления (2) и максимального электростатического потенциала ПВХ (3) от концентрации содержащихся в нем добавок IV (б) и V (г). Относительная влажность воздуха 40%; 20°

ПВХ, содержащего добавки IV и V. Левые части этих кривых соответствуют нарастанию потенциала при трении. Видно, что как скорость нарастания, так и максимальная величина V существенным образом уменьшаются с ростом содержания поверхностно-активных веществ. После прекращения трения и остановки образца (этому промежутку времени соответствуют штриховые линии) величина потенциала некоторое время остается постоянной, затем медленно уменьшается (правые части кривых).

На рис. 1, б и г приведены зависимости максимального электростатического потенциала от концентрации поверхностно-активных веществ в полимере (кривые 3). На этих же рисунках представлены концентрационные зависимости объемного (кривые 1) и поверхностного (кривые 2) электрического сопротивления полимерных образцов. На основании сопоставления этих кривых можно сделать общий вывод о том, что изменение электрического сопротивления ρ не коррелирует с изменением электро-

статического потенциала при увеличении содержания «антистатиков» в полимере. Отсутствие корреляции особенно заметно на рис. 1, г: в то время как электростатический потенциал постепенно уменьшается во всем изученном интервале концентраций, для электрических сопротивлений характерны кривые с минимумом.

Отсутствие корреляции наблюдалось также для образцов ПВХ, модифицированного антиэлектростатическими добавками I–III, VI.

Известно, что на максимальный электростатический потенциал определенное влияние оказывает влажность окружающего воздуха. На рис. 2, а

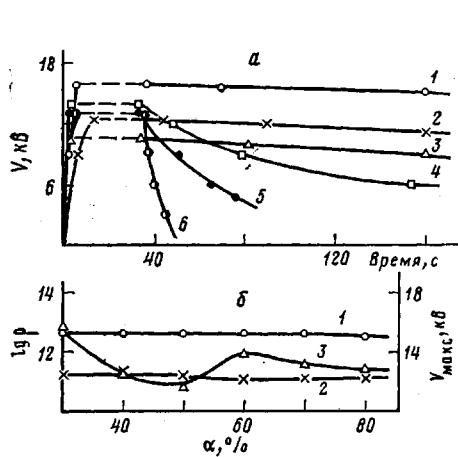


Рис. 2

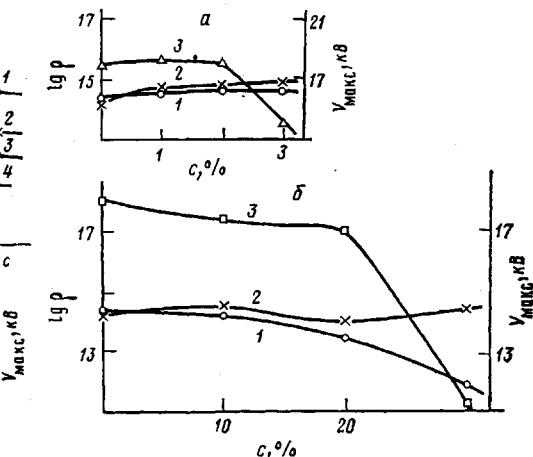


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые изменения электростатического потенциала ПВХ, модифицированного антиэлектростатической добавкой V (1 вес.%) при относительной влажности воздуха 30 (1), 40 (2), 50 (3), 60 (4), 70 (5) и 80% (6) (а), а также зависимости объемного (1), поверхностного электрического сопротивления (2) и максимального электростатического потенциала модифицированного ПВХ (3) от относительной влажности воздуха α (б); 20°

Рис. 3. Объемное (1), поверхностное электрическое сопротивление (2) и максимальный электростатический потенциал ПВХ (3) как функции содержания в нем стабилизатора BTS-8 (а) и пластификатора диизобутилфталата (б)

представлены кинетические кривые изменения величины V при различных значениях относительной влажности воздуха. Как видно, при увеличении влажности, с одной стороны, понижается максимальный электростатический потенциал, с другой – нарастает скорость нейтрализации и утечки зарядов. В то же время величина электрического сопротивления от относительной влажности воздуха не зависит (рис. 2, б). Полученные данные свидетельствуют о различном характере изменения этих параметров при изменении внешних условий, что также ставит под сомнение возможность использования величины электрического сопротивления для оценки способности полимера к электризации.

ПВХ, как правило, используется на практике в виде сложных многокомпонентных композиций, содержащих стабилизаторы, пластификаторы, наполнители и т. д. В связи с этим нам представлялось необходимым выяснить, как влияют эти добавки на величину электростатического потенциала и электрического сопротивления. Были исследованы образцы ПВХ, содержащие стабилизатор BTS-8 (рис. 3, а) и пластификатор диизооктилфталат (рис. 3, б). Как видно из полученных зависимостей, добавление этих веществ также по-разному оказывается на величинах V и ρ .

Кроме различных поверхностно-активных веществ мы использовали в качестве антиэлектростатических добавок к ПВХ алюминиевый порошок

и различные марки сажи. Если алюминиевый порошок в концентрации до 10% не дал положительных результатов, то некоторые виды сажи оказались чрезвычайно эффективными. Лучшие антиэлектростатические свойства показала сажа ПМ-75. При содержании ее в ПВХ в количестве 0,5% максимальное значение электростатического потенциала уменьшилось от 17 кВ до 500 В, несмотря на то, что значения электрических сопротивлений не стали при этом ниже 10^9 Ом.

Помимо изучения влияния различных добавок на электризацию ПВХ была сделана попытка аналитического описания кинетики этого процесса. Кинетика снижения созданного на поверхности полимера электростатического потенциала детально изучена Шашоа [5]. Этим автором был установлен экспоненциальный характер зависимости между V и временем t

$$\ln V = \ln V_{\max} - (k_1 - k_2)t,$$

где V — потенциал в момент времени t , V_{\max} — максимальный потенциал, созданный на поверхности полимера, k_1 и k_2 — константы, характеризующие утечку зарядов через полимер и через атмосферу соответственно.

В отличие от Шашоа мы исследовали как стадию уменьшения электростатического потенциала, так и стадию возникновения электрических зарядов. Оказалось, что нарастание потенциала V при трении также хорошо описывается экспоненциальной зависимостью

$$\ln V = k_3 t, \quad (1)$$

где k_3 — константа, характеризующая процесс зарядки.

С учетом одновременно протекающих утечки и нейтрализации электрических зарядов уравнение (1) трансформируется к виду

$$\ln V = (k_3 - k_1 - k_2)t$$

Константа k_3 определяется аналогично константам k_1 и k_2 [5] как тангенс угла наклона касательной к кинетической кривой в начале координат.

Мы проверили уравнение (1) для всех исследованных композиций и установили, что оно (за редкими исключениями) удовлетворительно описывает процесс электрической зарядки при трении. Однако относительно этого уравнения необходимо сделать одно замечание. Дело в том, что по уравнению (1) величина V должна была бы постоянно возрастать со временем, но этого не происходит на практике. Электростатический потенциал всякий раз достигает характерного для каждой композиции максимального значения. Можно предположить, что при достижении V_{\max} наступает равновесие между скоростью образования и скоростью исчезновения (скоростью утечки и нейтрализации) зарядов. Однако, на наш взгляд, это объяснение маловероятно. Существуют композиции, у которых в определенных условиях (низкая влажность воздуха) электростатический потенциал практически не уменьшается в течение длительного времени (сумма k_1 и k_2 близка к нулю). Однако значения V в этом случае также достигают предельной величины при трении. По-видимому, эта закономерность — следствие не ясного еще до конца механизма электризации полимеров.

Таким образом, представленные в работе данные однозначно свидетельствуют о том, что значения электрических сопротивлений не могут служить критерием способности ПВХ к электризации. В качестве критерия оценки эффективности различных антиэлектростатических добавок

к полимерам должна, на наш взгляд, использоваться максимальная величина возникающего при трении электростатического потенциала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по пластическим массам. М.: Химия, 1975, с. 423.
2. Modern Plastics Encyclopedia, 1967, v. 44, № 1а, p. 479.
3. Долгополов В. И. Светотехнические материалы. М.: Энергия, 1972, с. 95.
4. Васильев Ю. И. и др. Пласт. массы, 1974, № 2, с. 61.
5. Shashoua V. E. J. Polymer Sci. A-1, 1963, v. 1, № 1, p. 169.
6. Мухамеджанов А. Б. и др. Пласт. массы, 1981, № 5, с. 32.
7. Kelemen K., Pal G. Plaste und Kautschuk, 1970, № 12, p. 907.

Высший химико-технологический
институт, НРБ, София

Поступила в редакцию
20.XII.1982

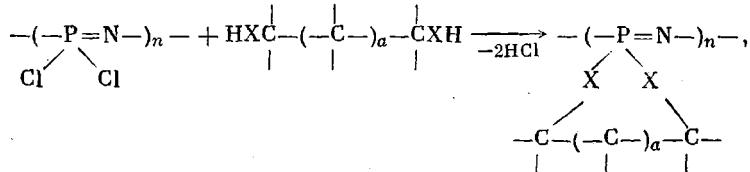
УДК 541.64:547(241+565.2)

КАРДОВЫЕ ПОЛИФОСФАЗЕНЫ НА ОСНОВЕ ПИРОКАТЕХИНА

Фоменко Л. Г., Зинович С. К., Киреев В. В.,
Кисин А. В.

В литературе достаточно полно описаны особенности синтеза и физико-механические свойства кардовых полимеров — полиимидов, полиарилатов, поликарбонатов, полиамидов и т. д. [1], однако практически отсутствуют сведения о кардовых полифосфазенах.

Синтез ряда спироциклических производных гексахлорциклотрифосфазена (**ГХФ**) [2—8], в частности *трис-*o*-фенилендиоксиfosфазена* (**I**), а также наличие в полидихлорфосфазене (**ПХФ**) двух атомов Cl у каждого атома фосфора открывает принципиальную возможность получения кардовых полифосфазенов при взаимодействии **ПХФ** с соединениями, содержащими функциональные группы в положении 1,2 или 1,3



где X=O, S, NH; a=0; 1.

Взаимодействие **ПХФ** и пирокатехина в присутствии в качестве акцептора HCl триэтиламина с целью получения кардового поли-*o*-фенилендиоксиfosфазена (**II**) впервые исследовал Олкок [3]. Однако он установил факт разрушения фосфазеновой цепи с образованием спироциклической соли фосфорана (**III**), которая в заметных количествах образуется и при синтезе соединения **I**.

Однако сравнительно недавно появилось несколько патентных сообщений о получении полифосфазенов кардового типа взаимодействием **ПХФ** с 1,2- или 1,3-дифункциональными соединениями, в том числе и с пирокатехином [9, 10].

Вследствие противоречивости литературных данных относительно синтеза полифосфазенов кардового типа на основе пирокатехина, представляет интерес изучение возможности получения поли-*o*-фенилендиоксиfosфазена различными методами в соответствии с реакциями, представленными на схеме