

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ
НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ РЕЛАКСАЦИЮ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Суворова А. И., Макаркина С. Д.

Закономерности диэлектрической релаксации пластифицированных полимеров подробно изложены в монографиях и обзورах [1—3]. Однако вопросы влияния особенностей химического строения пластификаторов на релаксационные процессы изучены недостаточно. В этой связи представляло интерес исследовать влияние закономерного увеличения числа полярных групп в молекуле пластификатора на релаксационное поведение пластифицированного полярного полимера — ПВХ. При этом главное внимание было обращено на изменение кинетических, активационных параметров процесса установления дипольно-ориентационной релаксационной поляризации и на изменение релаксационного спектра полимера.

Исследовали ПВХ марки «Сольвик», очищенный переосаждением из 5%-ного раствора в диоксане, $M=35\,000$; пластификаторы — полные *n*-бутиловые эфиры фталевой (ДБФ), тримезиновой (ТБТ) и пиromеллитовой (ТБП) кислот, характеристика свойств которых приведена в таблице. Пластификаторы тщательно очищали перегонкой в вакууме.

Характеристика пластификаторов

Пластификатор	Формула *	Мольный объем, м^3	Количество COOR-групп	ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$	$T_{\text{кип}} (\text{K})$ при $2,7 \cdot 10^2$ Па	Параметр ширины спектра ** a при 293 К
ДБФ		0,266	2	1043	435	0,260
ТБТ		0,356	3	1061	494	0,106
ТБП		0,445	4	1072	516	0,011

* R соответствует C_4H_9 .

** В системах ПВХ — эфир, содержащий 10 мол.% последнего.

Двухкомпонентные системы, содержащие 5—20 мол.% (в расчете на 1 моль звена полимера) пластификатора, готовили для лучшего распределения последнего с добавлением дизтилового эфира. Эфир испаряли, затем образцы сушили в вакуумном шкафу при 323 К. Испарения пластификаторов, обладающих низкими давлениями паров, не происходило. Системы, содержащие 30—60 мол.% пластификатора, готовили прямым смешением компонентов с последующим прогреванием (340 К) для лучшей гомогенизации.

Для диэлектрических измерений прессовали таблетки толщиной $5 \cdot 10^{-4}$ м. Давление и температуру прессования варьировали в зависимости от физического состояния образца в интервале 310—395 К, $(0,3\text{--}12) \cdot 10^6$ Па. Таблетки были прозрачными и гомогенными. Жидкие пластификаторы и растворы исследовали в специальной ячейке.

Измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ проводили на мосте TR-9701 при восьми фиксированных частотах в области 0,5—200 кГц. Во

избежание намораживания льда на измерительной ячейке при низких температурах систему продували сухим воздухом. Погрешность в измерении емкости и $\operatorname{tg} \delta$ не превышала 3%.

Релаксационные свойства ДБФ соответствовали литературным данным [4]. На температурно-частотных зависимостях $\operatorname{tg} \delta=f(T)$ ТБП в области 203–223 К наблюдали узкие пики, характеризующие релаксационный процесс, связанный с ориентацией в электрическом поле эфирных групп пластификатора. ТБТ при охлаждении кристаллизовался, поэтому лишь при низких частотах (0,5, 1 кГц) были обнаружены максимумы диэлектрических потерь при ~ 218 К; при более высоких частотах на кривых $\operatorname{tg} \delta=f(T)$ наблюдали разрыв, характеризующий фазовый переход [5], связанный с плавлением пластификатора. Релаксационные характеристики ПВХ соответствовали литературным данным [2].

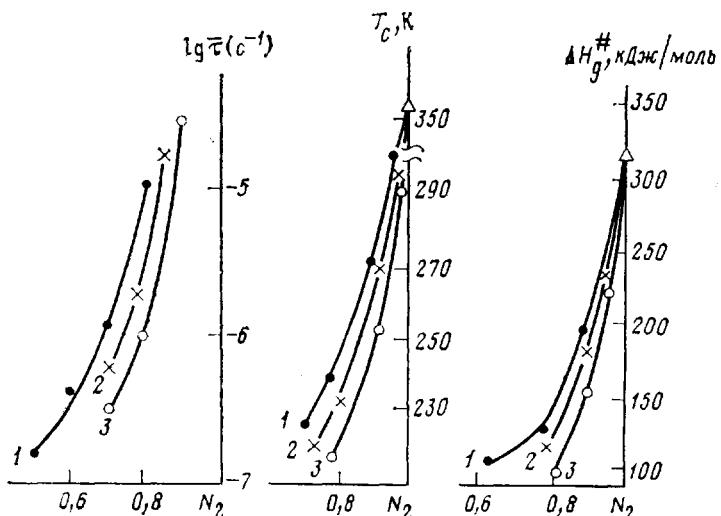


Рис. 1. Концентрационная зависимость времени релаксации при 293 К, температуры стеклования и энталпии активации в системах ПВХ, ДБФ (1), ПВХ – ТБТ (2) и ПВХ – ТБП (3). Здесь и на рис. 2 N_2 – содержание полимера

Для всех пластифицированных систем была изучена область релаксационных потерь, связанная с движением полярных групп сегментов. Температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ имели обычный вид, характерный для α -релаксационного процесса, рост частоты поля приводил к сдвигу точек перегиба ϵ' и максимумов $\operatorname{tg} \delta$ в область более высоких температур.

Во всех случаях по мере разбавления ПВХ пластификатором максимум $\operatorname{tg} \delta$ α -процесса сдвигался в область более низких температур. Одновременно с этим по изменению интенсивности потерь (высоте пика $\operatorname{tg} \delta$) наблюдали уменьшение вклада в релаксационный процесс движения полярных групп полимера и выявление релаксационного процесса, связанного с переориентацией сольватированных диполей в молекулах пластификаторов [2, 6]. Температурное положение максимумов потерь $\operatorname{tg} \delta$ для чистых компонентов и растворов различалось, что свидетельствовало о взаимной сольватации полярных групп полимера и пластификатора.

На основании температурно-частотных зависимостей $\operatorname{tg} \delta$, ϵ' и рассчитанных по ним значениям фактора потерь $\epsilon''=\epsilon' \operatorname{tg} \delta$ для всех исследованных систем были построены частотные зависимости температуры максимума потерь $\lg f_m=\varphi(10^3/T)$. В изученном интервале частот последние

были линейными и служили для расчета энタルпии активации ΔH_g^* , времени релаксации $\bar{\tau}$ и температуры структурного стеклования T_c , определяемой по экстраполяции T_{\max} на частоту 1 Гц.

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости $\lg \bar{\tau}$, ΔH_g^* и T_c , соответствующие областям составов, применяемых в практике при пластификации (до ~30 вес.% пластификатора). При переходе от ДБФ, ТБТ к ТБП, т. е. с увеличением числа полярных групп в молекуле пластификатора $\lg \bar{\tau}$, ΔH_g^* и T_c закономерно уменьшаются, что свидетельствует об увеличении подвижности сегментов за счет исключения из межцепного взаимодействия большего числа полярных групп $>\text{C}-\text{Cl}$, сольватированных молекулами пластификатора.

Используя представления об активационной природе релаксационных процессов [7] и полагая время собственных колебаний полярных групп $\tau_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$, рассчитывали значения энергии Гиббса активации релаксационного процесса — ΔG_g^* . На рис. 2 приведена концентрационная зависимость энергии Гиббса ΔG_g^* , характеризующей ориентацию диполей сольватированных сегментов ПВХ в электрическом поле. Она имеет вид, аналогичный полученному в работе [8] для системы ПВХ — диметилтиантрен: с увеличением концентрации пластификатора во всех системах ΔG_g^* понижается, что отражает факт облегчения переориентации диполей. Из рис. 2 следует, что наименьшие значения ΔG_g^* наблюдаются в системе ПВХ — ТБП, содержащей пластификатор с наибольшим числом полярных групп — COOR.

Увеличение сегментальной подвижности отражается на изменении релаксационного спектра полимера. Для его оценки использовали построение диаграмм Коула — Коула, обработанных по методу, предложенному Гаврильяком и Негами [9].

Были рассчитаны величины, характеризующие ширину области дисперсии диэлектрической проницаемости систем, $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ (ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость в статических условиях, а ϵ_∞ — в поле бесконечно высокой частоты), а также параметр a — безразмерная величина, изменение которой в интервале от 1 до 0 отражает сужение релаксационного спектра при облегчении переориентации диполей [1, 2].

В исследованной области составов пластифицированных образцов зависимость $\Delta\epsilon = f(T)$ была линейной, что характерно для систем, подчиняющихся принципу температурно-временной суперпозиции [2, 9]. В области 275–325 К для систем, содержащих 10 мол.% пластификатора, величина $\Delta\epsilon$ от температуры практически не зависела. Численные значения $\Delta\epsilon$ в этой области составляли для систем ПВХ — ДБФ, ПВХ — ТБТ, ПВХ — ТБП соответственно 8,9; 7,6 и 7,2. Уменьшение величин $\Delta\epsilon$ в системах при переходе от бифункционального пластификатора ДБФ к тетрафункциональному ТБП свидетельствует об уменьшении области аномальной дисперсии за счет более эффективного блокирования межцепного взаимодействия молекулами ТБП.

На рис. 3 показана температурная зависимость ширины релаксационного спектра, характеризуемого параметром a . Рост температуры приводит к уменьшению значения a , т. е. к облегчению переориентации диполей за счет увеличения подвижности сегментов. Наиболее существенна зависимость параметра a от температуры для системы

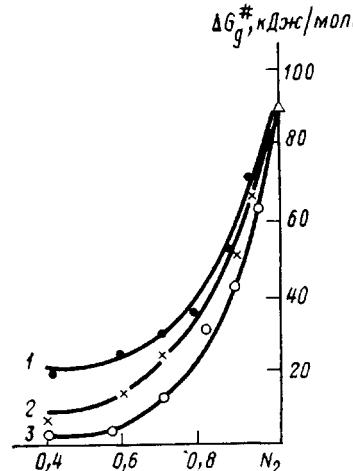


Рис. 2. Концентрационная зависимость ΔG_g^* в системах ПВХ — ДБФ (1), ПВХ — ТБТ (2) и ПВХ — ТБП (3)

ПВХ – ТБП, в которой пластификатор содержит четыре полярных группы –COOR в молекуле.

Взаимодействие ПВХ с эфирными пластификаторами происходит главным образом по типу диполь-дипольных контактов [10], образование которых облегчается при понижении температуры [11]. При более низких температурах во всех случаях численное значение a увеличивается; следовательно, в соответствии с представлениями [12], движение полярных групп затормаживается, а релаксационный спектр при этом расширяется.

Сравнение величин параметра a для трех систем при одинаковой температуре и концентрации пластификатора (таблица) показывает, что с увеличением количества полярных групп в молекуле пластификатора при

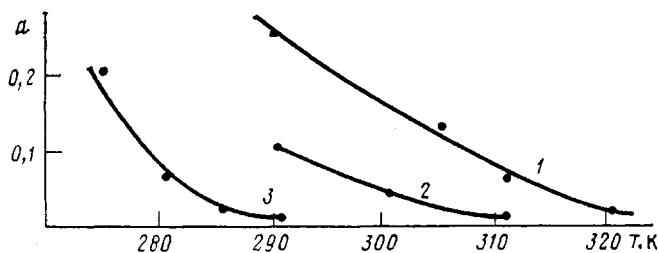


Рис. 3. Температурная зависимость параметра ширины релаксационного спектра a в системах ПВХ – ДБФ (1), ПВХ – ТБТ (2) и ПВХ – ТБП (3), мольная доля полимера $N_2 = 0,9$

одновременном увеличении ее размера a закономерно уменьшается. Это связано с тем, что за счет большего числа контактов полимер – пластификатор, заменяющих контакты полимер – полимер, и увеличения свободного объема системы при введении пластификаторов, форма молекулы которых по мере перехода от ДБФ к ТБП становится менее компактной (таблица), сегментальное движение цепи облегчается, поэтому релаксационный спектр сужается.

Таким образом, все кинетические и активационные параметры ($\lg \tau$, ΔH_g^* , ΔG_g^*), T_c , а также изменения в релаксационном спектре свидетельствуют об увеличении молекулярной подвижности пластифицированного ПВХ в ряду ПВХ+ДБФ – ПВХ+ТБТ – ПВХ+ТБП, т. е. при переходе от би- к тетрафункциональному пластификатору.

ЛИТЕРАТУРА

1. Электрические свойства полимеров / Под ред. Сажина В. И. Л.: Химия, 1977. 192 с.
2. Hedvig P. Dielectric Spectroscopy of Polymers. Budapest: Acad. Press, 1977. 245 p.
3. Ishida Y. J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, № 11, p. 1835.
4. Агадов А. Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977. 400 с.
5. Семенченко В. К. Журн. физ. химии, 1964, т. 38, № 10, с. 2080.
6. Wurstlin F. Kolloid-Z., 1949, B. 113, № 1, S. 18.
7. Kauzman W. Rev. Modern Phys., 1942, v. 14, № 1, p. 12.
8. Fitzgerald E. R., Miller R. F. J. Colloid Sci., 1953, v. 8, № 2, p. 148.
9. Havriliak S., Negami S. Polymer, 1967, v. 8, № 1, p. 161.
10. Tabb D. L., Koenig I. L. Macromolecules, 1975, v. 32, № 8, p. 929.
11. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968. 245 с.
12. Гоффман Дж. Д., Вильямс Г., Пассаглиа Е. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Бойера Р. М.: Мир, 1968. 384 с.