

## ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ НА ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

А. В. ПЕТРОВ, Р. М. КЕССЕНИХ

(Представлена научным семинаром кафедры электроизоляционной  
и кабельной техники)

Широкое применение полимеров в качестве электрической изоляции привело в настоящее время к интенсивному изучению их физико-механических свойств. Наиболее важными техническими характеристиками этих материалов являются относительно простая технология переработки, допустимая рабочая температура, величина механической прочности. Одним из доступных способов регулирования структуры полимеров и их физико-механических свойств является пластификация и модификация, которые в значительной степени влияют на температуру стеклования ( $T_c$ ), его диэлектрические и механические свойства [1, 2].

Введение в полимер низкомолекулярного пластификатора или модификатора приводит к увеличению гибкости макроцепи, уменьшению времени релаксации ее структурных элементов. Эффективность их действия зависит в первую очередь от способности этих систем к совмещению и обусловлена структурной или молекулярной пластификацией. В настоящее время имеется ряд работ [2, 3, 4, 5, 6], посвященных изучению этой проблемы.

Снижение  $T_c$ , а следовательно, и увеличение подвижности сегментов макроцепи может быть объяснено с энергетической точки зрения, когда молекулы пластификатора, внедряясь между цепями полимера, уменьшают этим самым потенциальные барьеры, препятствующие молекулярным перегруппировкам.

С другой стороны, введение пластификаторов должно способствовать увеличению свободного объема в полимерах, что также приводит к снижению  $T_c$ .

Фокс и Флори [7] показали, что относительный свободный объем ( $f_c$ ) при температуре стеклования для всех полимеров должен быть постоянным. Ферри и др. показали, что для большинства полимерных систем  $f_c = 0,025 \pm 0,003$ .

На основании данной концепции Симха и Бойер [8] выдвинули предположение, согласно которому процесс стеклования связан с достижением постоянного значения свободного объема. При этом они установили, что

$$\Delta\beta \cdot T_c = 0,12,$$

$$\beta_b \cdot T_c = 0,2. \quad (1)$$

Здесь  $\Delta\beta$  представляет собой разность между коэффициентами объемного расширения при температурах, лежащих выше ( $\beta_b$ ) и ниже ( $\beta_c$ ) температуры стеклования.

Целью данной работы является проверка применимости указанных теорий к пластифицированным и модифицированным термопластичным полимерам.

### Методика и объекты исследования

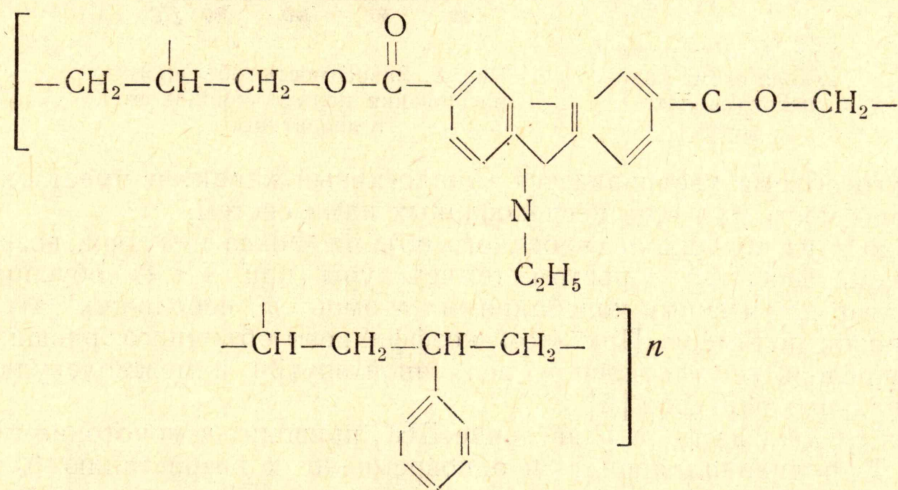
В качестве объектов исследования был использован полихлорвинил (ПХВ) марки ПФ-4. Пластификатором служил дибутилсебацат (ДБС). Количество введенного пластификатора изменялось от 2 до 100 весовых процентов от веса ПХВ (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики теплового расширения исследуемых материалов

Наименование материала	$T_c$ °K	$\beta_c \cdot 10^5$ град <sup>-1</sup>	$\beta_b \cdot 10^5$ град <sup>-1</sup>	$\Delta\beta \cdot 10^5$ град <sup>-1</sup>	$\Delta\beta \cdot T_c$	$\beta_b \cdot T_c$
ПХВ	370	16,8	60	43,2	0,16	0,22
ПХВ+2% ДБС	353	25	60	35	0,12	0,21
ПХВ+5% ДБС	350	18	60	42	0,14	0,21
ПХВ+25% ДБС	324	21	60	39	0,12	0,19
ПХВ+40% ДБС	260	34	75	41	0,11	0,20
ПХВ+65% ДБС	248	60	69	9	0,022	0,17
ПХВ+100% ДБС	220	66	75	11	0,024	0,16
ПС	354	20	70	50	0,177	0,24
ПС+5% д. э. д. к.	351	20	60	40	0,142	0,21
ПС+10% д. э. д. к.	344	20	54	34	0,117	0,185
ПС+30% д. э. д. к.	327	22,5	60	37,5	0,122	0,196

Для исследования влияния модификации на  $T_c$  полимера был использован сополимер стирола с 9-этилкарбазол-3,6-диаллиловым эфиром дикарбоновой кислоты (ПС + д. э. д. к.), разработанный в проблемной лаборатории ТПИ. Его структурная формула имеет вид



Из указанных материалов методом прессования с последующим отжигом были изготовлены образцы в виде таблеток, толщиной 3 мм и диаметром 10 мм.

Измерение коэффициентов объемного расширения производилось с помощью кварцевого дилатометра. Индикатором удлинения образца служил интерферометр Линника ИЗК-50 [10]. Конструктивное оформле-

ние данного прибора представлено на рис. 1. Для более плотного прилегания поверхности образца (1) и столика дилатометра (2) шлифовались. При этом верхняя площадка (3) дилатометра в отличие от конструкции, предложенной в работе [10], изготовлялась отдельно от подвижного стержня (4) и шлифовалась к образцу. Это позволило исключить погрешность, обусловленную неплотным прилеганием поверхностей образца и площадок кварцевого дилатометра. Подвижная трубка дилатометра (4) нижним концом опирается на верхнюю кварцевую площадку (3), расположенную на образце. Такая конструкция обеспечивает более легкую настройку дилатометра и удобна при установке образца.

Измерение температуры производилось с помощью терморпары и потенциометра постоянного тока типа ПП, датчиком служила терморпара хромель-копель. Скорость подъема температуры поддерживалась постоянной и составляла  $0,7 \text{ град/мин}$ .

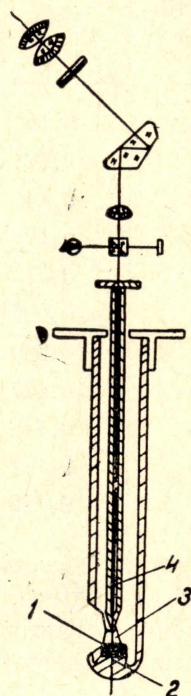


Рис. 1. Принципиальная схема кварцевого дилатометра

#### Экспериментальная часть

На рис. 2 приведена зависимость коэффициента объемного расширения ПВХ от температуры, из которой следует, что при  $T > T_c$  скорость возрастания

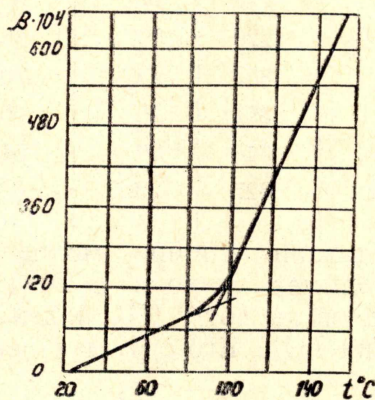


Рис. 2. Зависимость объемного расширения полихлорвинила от температуры

удельного объема увеличивается. Аналогичный характер имеет указанная зависимость для всех исследованных нами систем.

Исходя из концепции свободного объема Фокса и Флори, возрастание объема вещества с ростом температуры при  $T < T_c$  обусловлено лишь ангармоническими колебаниями атомов и небольших атомных группировок полимера. При этом коэффициент объемного расширения будет определяться в основном величиной внутри и межмолекулярных потенциальных барьеров [6].

Как следует из табл. 1, введение ДБС приводит к монотонному снижению  $T_c$  поливинилхлорида и одновременно к возрастанию  $\beta_c$ . Этот факт свидетельствует о том, что молекулы пластификатора уменьшают энергетические барьеры взаимодействия, увеличивая этим самым число возможных конформаций и скорости перехода из одних конформаций в другие.

При  $T \geq T_c$  свободный объем достигает такой величины, что становится достаточным для реализации сегментального движения. Увеличение свободного объема при  $T > T_c$  связано не только с ангармонически-

ми колебаниями атомов, но и с интенсивным локальным броуновским движением.

Приведенные экспериментальные результаты для пластифицированного ПВХ свидетельствуют о том, что эмпирическое соотношение (1) для них выполняется удовлетворительно. Таким образом, применяя это правило для пластифицированных полимеров, по известной величине  $T_c$  можно найти их коэффициенты объемного расширения.

Однако обращает на себя внимание тот факт, что при больших концентрациях пластификатора величина  $\beta_c$  по абсолютному значению приближается к  $\beta_b$ , а постоянные уравнения (1) имеют несколько заниженные значения. Это явление связано с ограниченным совмещением пластификатора с полимером при больших его концентрациях. Таким образом, данный метод может давать дополнительно качественную оценку предела совместимости системы полимер—пластификатор.

Применение метода свободного объема для модифицированных полимеров показало, что введение в полистирол модификатора — д. э. д. к. снижает  $T_c$  данного сополимера. При этом постоянные уравнения (1) удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Снижение  $T_c$  в данном случае обусловлено, в основном, уменьшением жесткости молекулярной цепи, т. е. уменьшением внутримолекулярных энергетических барьеров.

Для жестких макромолекулярных цепей, подвижность которых в значительной степени ограничена сильным внутримолекулярным взаимодействием, реализация сегментального движения требует значительно большего свободного объема, чем это следует из уравнения (1). Поэтому такие полимеры, как правило, не подчиняются указанному условию [11].

### Выводы

Исходя из изложенных выше экспериментальных данных и их обсуждения, можно сделать следующие выводы:

1. В термопластичных полимерах с достаточно гибкими макромолекулярными цепями введение пластификатора или модификатора не влияет на величину свободного объема при  $T = T_c$ , и поведение таких систем подчиняется эмпирическому правилу Симха и Бойера.

2. Использование принципа свободного объема позволяет определить предельно допустимые концентрации пластификатора, ограниченно совмещающегося с полимером.

3. Для жесткоцепных полимеров свободный объем при  $T = T_c$  имеет несколько большую величину, чем это следует из правила Симха и Бойера.

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., «Химия», 1967.
2. А. А. Тагер. Физико-химия полимеров. Л., «Химия», 1968.
3. Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов. Высокомолекулярные соединения. 13А, 266, 1971.
4. А. А. Тагер, В. Е. Древаль и др. Высокомолекулярные соединения, 14А, 1381, 1972.
5. К. Тиниус. Пластификаторы. Л., «Химия», 1964.
6. Ю. С. Липатов. Физико-химия наполненных полимеров. Киев. «Наукова думка», 232, 1967.
7. Т. Фокс, Р. Флогю. J. Appl. Phys., 21, 581, 1950.
8. R. Simha, R. Boyer. J. Chem. Phys., 37, 1003, 1962.
9. Р. Бойер. Переходы и релаксационные явления в полимерах. Под ред. А. Я. Малкина. М., «Мир», 305, 1968.
10. В. А. Преснов. Интерферометр Линника для измерения термических коэффициентов расширения. Изв. вузов СССР, «Физика», 1969, № 4.
11. А. В. Петров. Кандидатская диссертация. Томск, 1969.