

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНОЙ СМОЛЫ

Р. М. КЕССЕНИХ, В. Г. СОТНИКОВ, В. Г. ТРИППЕЛЬ, Ю. Н. ШУМИЛОВ,
Ю. Г. ГРУЗДЕВА, А. П. ПОВЕЛИЧЕНКО

(Представлена научным семинаром органических кафедр)

Поливинилхлоридная смола ПВХ находит широкое применение в кабельной технике. Однако молекулярная структура ПВХ обуславливает его жесткость и поэтому для улучшения ряда свойств (морозостойкость, эластичность и др.) в полимер вводят пластификаторы [1, 2]. В данной работе рассматривается влияние низкомолекулярных полярных пластификаторов диоктилфталата и дибутилсебацата на тепловые и электрические свойства поливинилхлоридной смолы. Исходные продукты сведены в табл. 1.

Таблица 1

Поставщик	Название
Новосибирский химический завод	Поливинилхлоридная смола ПФ-4
" "	Диоктилфталат
" "	Дибутилсебацат

Изготовление образцов поливинилхлорида без пластификаторов и с пластификаторами производилось по общепринятой технологии. Температура прессования равнялась 140°C при давлении 150 кг/см^2 . В ПВХ смолу вводился пластификатор в весовых концентрациях 5, 10, 20 и 50%.

Экспериментальные данные и их обсуждение

1. Рентгеноструктурный анализ производился на УРС-50И с медным излучением. В результате исследования для ПВХ получено два гало при $\Theta = 8^{\circ}$ и $\Theta = 10^{\circ}$ (табл. 2).

При добавлении пластификаторов эти гало становятся сначала более резкими и сдвигаются в сторону больших углов: для ДОФ — при 5 и 10% и для ДБС — при 10 и 20%. Можно сделать предположение,

что в этом случае структура становится более упорядоченной и более плотной (ближний порядок становится более определенным и межмолекулярные расстояния уменьшаются). Сказанное, по-видимому, обусловливается улучшением условий для ориентировки цепей и упорядочением их взаимной ориентировки. При введении 50% пластификатора

Таблица 2

% добавки пластификатора	1-й максимум 2θ	2-й максимум 2θ
0	16° 50'	20°
5 ДОФ	18° 20'	24°
10 ДОФ	19°	25°
20 ДОФ	19°	25°
50 ДОФ	18° 50'	24° 50'
5 ДБС	18° 30'	24° 50'
20 ДБС	19°	25°
50 ДБС	19°	25°

оба гало становятся менее отчетливыми, чем для чистого ПВХ, и незначительно сдвигаются в сторону меньших углов. Вероятно, пластификатор в большем количестве вызывает разупорядочение структуры и увеличение межмолекулярных расстояний (рис. 1).

2. Вязкость пластификаторов. Температурная зависимость вязкости пластификаторов ДОФ и ДБС значительно отличаются между собой (рис. 2). С увеличением температуры после точки перегиба вязкость падает медленнее, чем до точки перегиба.

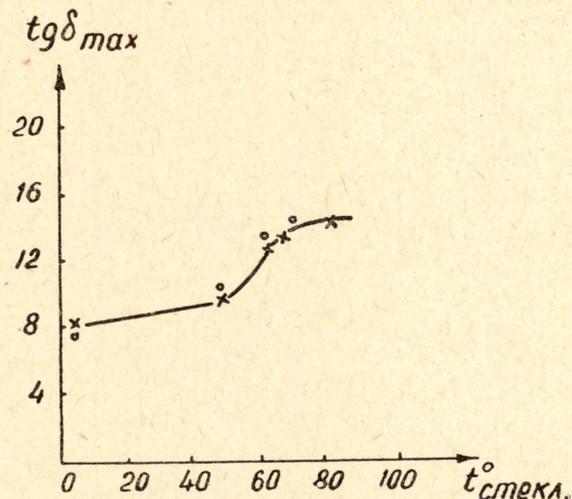


Рис. 2. Зависимость вязкости от температуры;
1) ДОФ; 2) ДБС.

3. Влияние различной концентрации пластификаторов на температурный коэффициент линейного расширения и температуру стеклования. Тепловое расширение и температуры стеклования определялись по циклу охлаждение — нагревание с помощью интерферометра с кварцевым дилатометром. Температуры стеклования определены как для ПВХ смолы, так и для ПВХ с различными весовыми концентрациями пластификаторов. Из

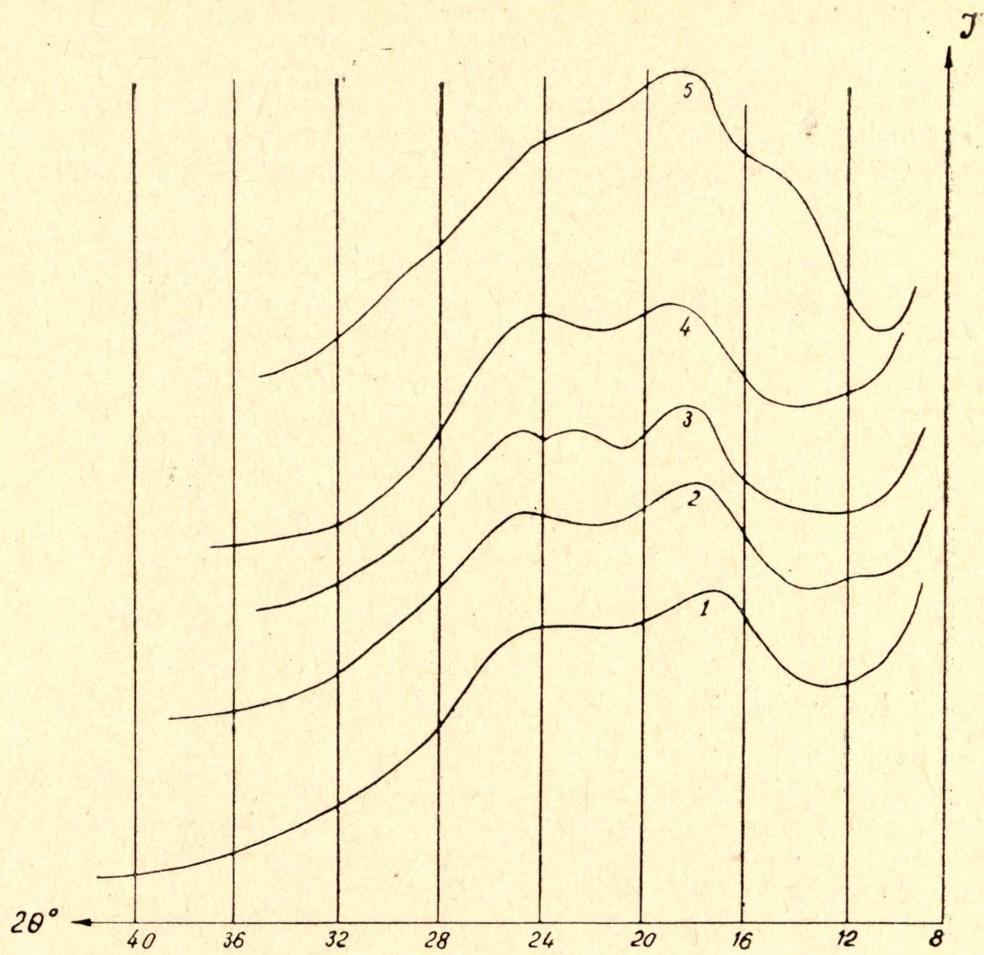


Рис. 1. а) для ДБС.

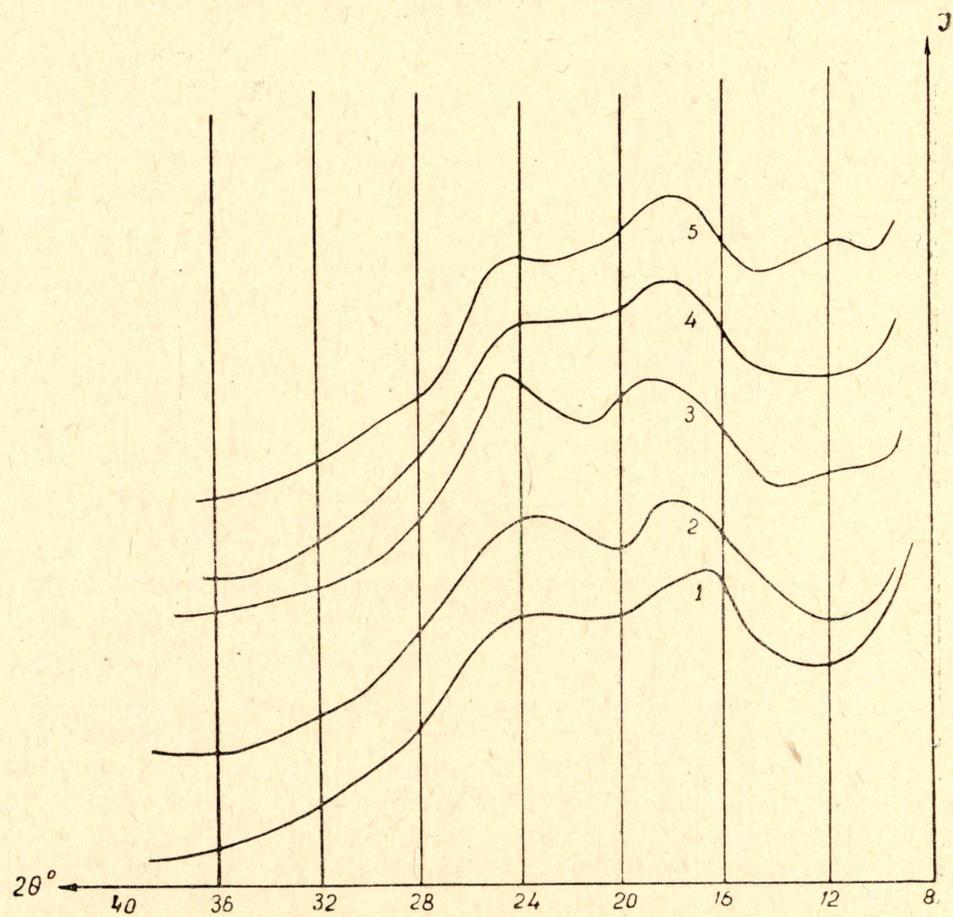


Рис. 1. б) для ДОФ.

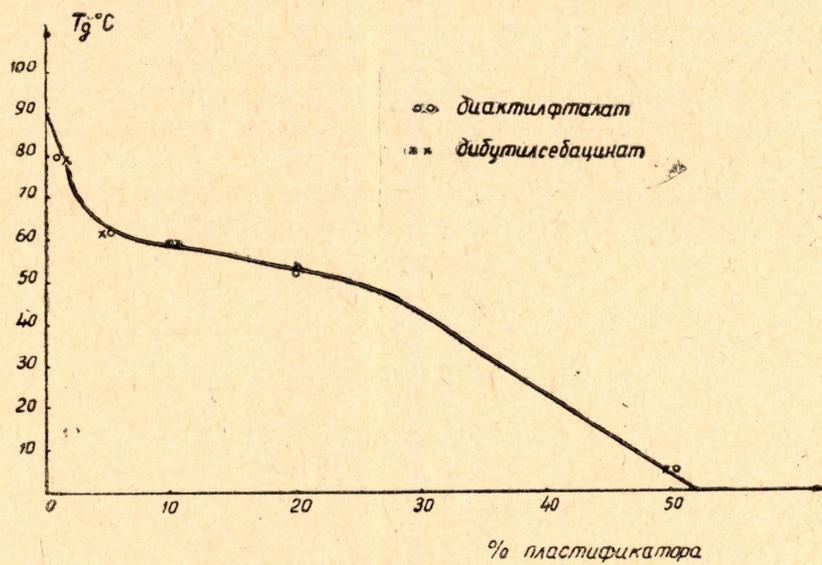


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования от процентного содержания пластификаторов: о — диоктилфталат, х — дибутилсебацат.

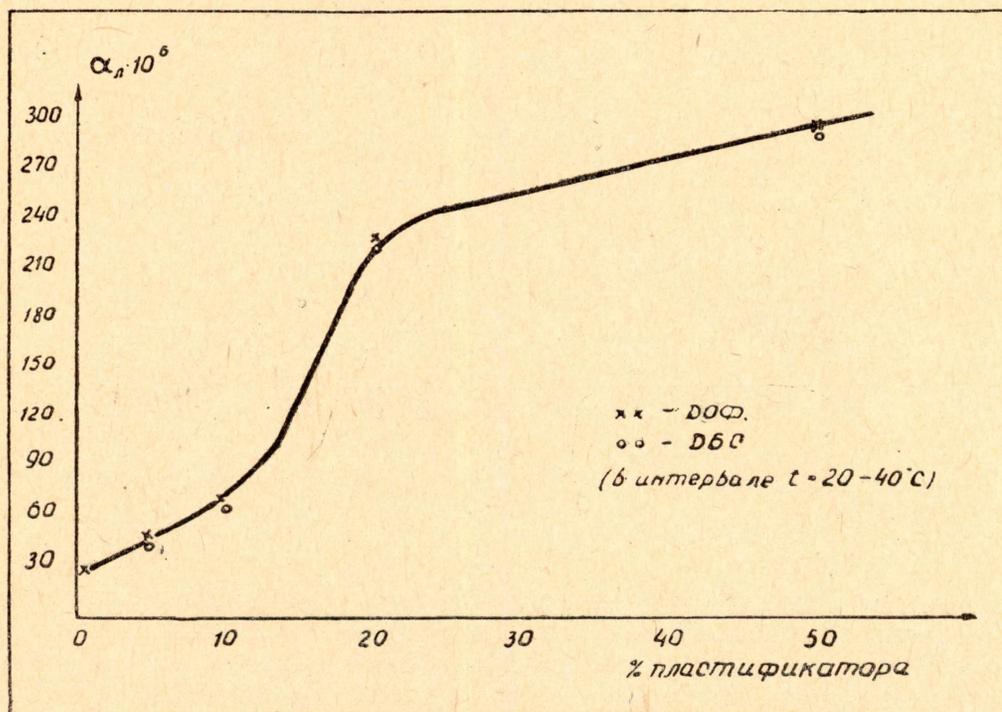


Рис. 4. Зависимость $\text{TK} \alpha_n$ от процентного содержания пластификаторов для температурного интервала $20 \div 40^{\circ}\text{C}$.

приведенных результатов (рис. 3) следует, что вид пластификатора не оказывает влияния на температуру стеклования (T_d). В интервале малых концентраций пластификатора наблюдается резкий спад T_d , а по мере увеличения концентрации спад носит более замедленный характер. Температурные коэффициенты линейного расширения ($TKL\alpha$) для всех изученных композиций ПВХ+ДБС и ПВХ+ДОФ даны для интервала температур, лежащих ниже температур стеклования. Естественно, что выше температур стеклования $TKL\alpha_{II}$ будут иметь повышенные значения по сравнению с приведенными на рис. 4.

Обращаем внимание, что в интервале весовых концентраций $10 \div 20\%$ $TKL\alpha_{II}$ увеличивается скачкообразно от $60 \cdot 10^{-6}$ до $230 \cdot 10^{-6} 1/^\circ C$.

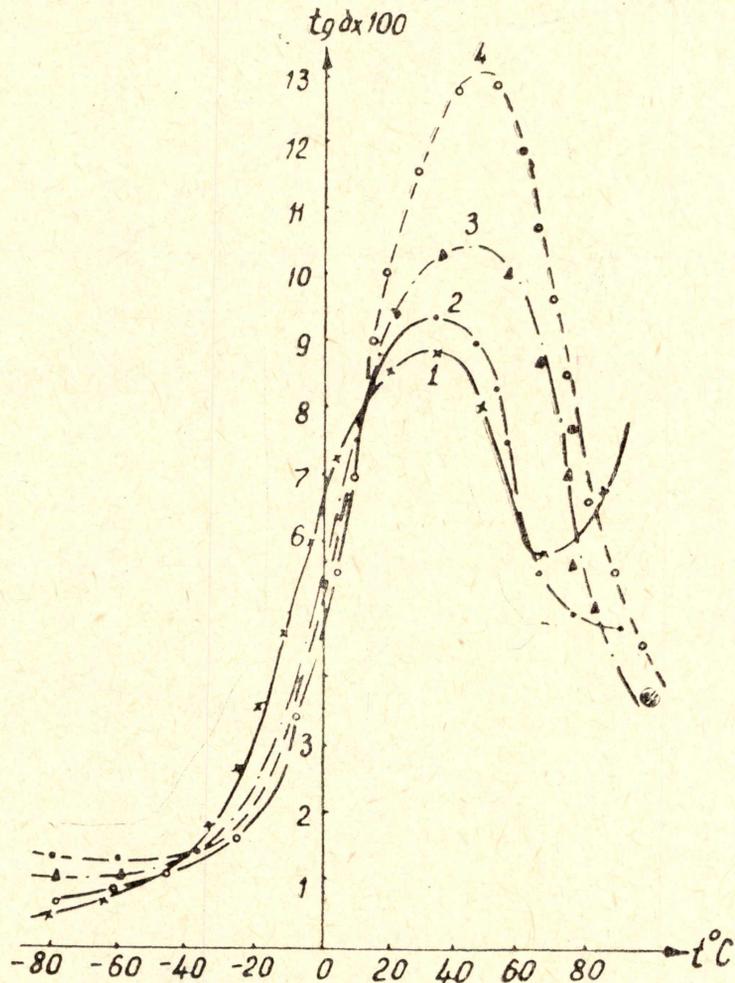


Рис. 5. Зависимость $\text{tg } \delta = f(t^\circ C)$ при различных частотах для ПВХ +50% ДОФ
 1 — 500 гц, 2 — 1000 гц, 3 — 10^4 гц, 4 — $4,5 \cdot 10^4$ гц.

В самом деле, уже при 5% содержании пластификаторов температура стеклования снижается на 20° , пластикат теряет жесткость и тем самым облегчается тепловое расширение. Таким образом, по сравнению с чистым поливинилхлоридом у композиции ПВХ+50% ДБС и ПВХ+50% ДОФ термический коэффициент увеличивается примерно в 8 раз.

4. Влияние пластификации на величину тангенса угла диэлектрических потерь. Диэлектрические потери ($\text{tg } \delta$) измерялись в диапазоне звуковых частот ($500 \text{ гц} \div 1,5 \cdot 10^4 \text{ гц}$) и температурном интервале $-80 \div +80^\circ C$.

На рис. 5 дана типичная кривая $\text{tg } \delta = f(t^\circ C)$ при различных частотах для ПВХ +50% ДОФ. На полученных кривых нами не обнару-

жено дипольно-радикальных потерь (д. р. п.). Можно сделать предположение, что при пластификации незначительная величина максимума д. р. потерь сливается с плавно уменьшающейся ветвью кривой $\text{tg } \delta = f(t^{\circ}\text{C})$. Из этой же кривой видно, что увеличение частоты обуславливает рост $\text{tg } \delta$ в области повышенных температур.

Пластификация поливинилхлорида вызывает сдвиг максимума дипольно-эластических (рис. 6 и 7) потерь в сторону более низких температур с повышением концентрации ДОФ и ДБС. Следует еще обратить внимание, что введение большего количества пластификатора не только смещает максимум $\text{tg } \delta$ в область более низких температур и делает его размытым, но и уменьшает его величину. Этот факт можно объяснить уменьшением вязкости системы и, следовательно, уменьшением межмолекулярных сил, в результате чего уменьшается энергия на ориентацию сегментов. Из сравнения кривых рис. 6 и 7 следует, что смещение $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ в сторону более низких температур для ПВХ, пластифицированного ДБС больше, чем в случае ДОФ, что, очевидно, объясняется свойствами самих пластификаторов. Действительно, на рис. 2 мы видим, что вязкость ДБС в температурном ходе всегда остается ниже, чем у ДОФ; следовательно, для композиции ПВХ+ДБС тепловое сегментальное движение возможно при более низких температурах. Причем следует отметить, что величины самих максимумов остаются соизмеримыми, несмотря на то, что по абсолютному значению

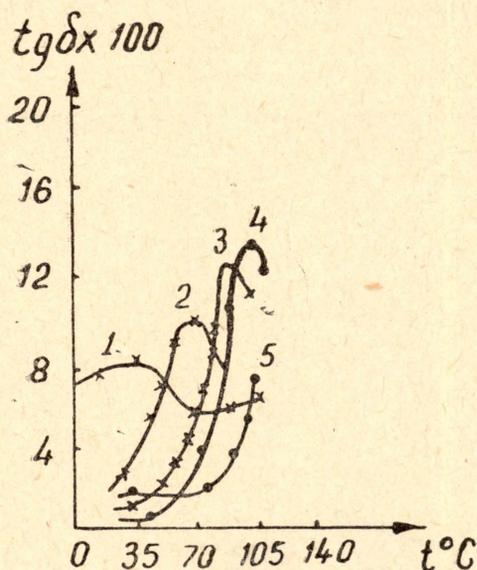


Рис. 6. Зависимость $\text{tg } \delta = f(t^{\circ}\text{C})$ при частоте 500 гц:
 1 — ПВХ+50% ДОФ,
 2 — ПВХ+20% ДОФ,
 3 — ПВХ+10% ДОФ,
 4 — ПВХ+5% ДОФ,
 5 — ПВХ.

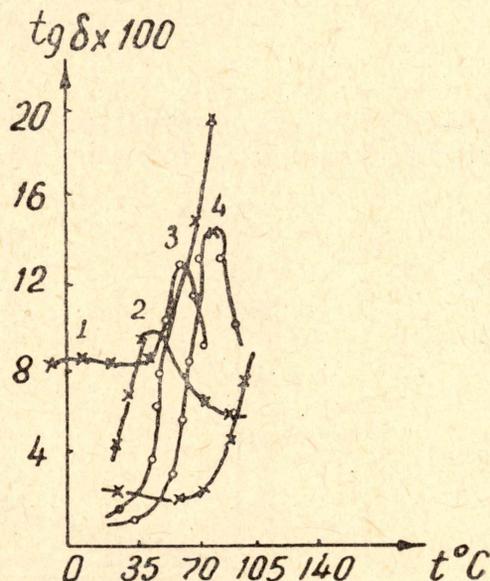


Рис. 7. Зависимость $\text{tg } \delta = f(t^{\circ}\text{C})$ при частоте 500 гц:
 1 — ПВХ+50% ДБС,
 2 — ПВХ+20% ДБС,
 3 — ПВХ+10% ДБС,
 4 — ПВХ+5% ДБС,
 5 — ПВХ.

$\text{tg } \delta$ у этих пластификаторов с увеличением температуры значительно отличается [3]. Это еще раз подтверждает возможность изменения энергии межмолекулярного взаимодействия системы при введении пластификатора в любую сторону в зависимости от особенностей полимера и пластификаторов [4].

На рис. 8 дана зависимость $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ в функции процентного содержания пластификаторов при $f=500$ гц. Из приведенной кривой видно, что влияние пластификаторов ДОФ и ДБС на максимальное значение $\text{tg } \delta$ одинаково, и, что уже указывалось выше, с увеличением концент-

рации пластификаторов максимальное значение тангенса угла диэлектрических потерь уменьшается. В соответствии с этим увеличение температуры стеклования вызывает рост максимального значения

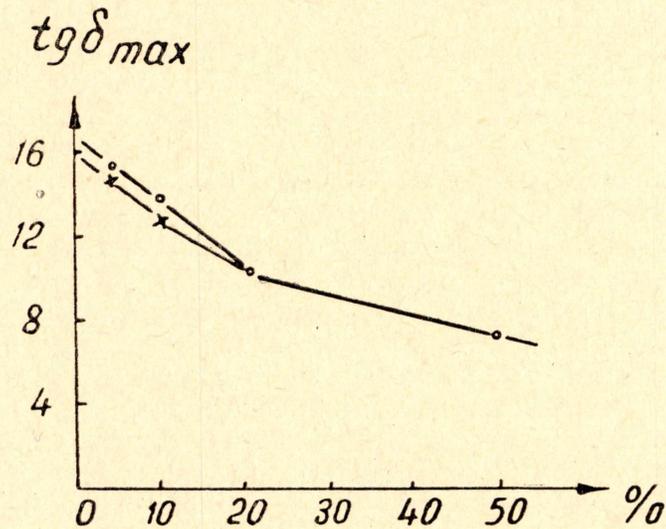


Рис. 8. Зависимость $\text{tg} \delta_{\text{max}}$ от процентного содержания пластификаторов ДОФ и ДБС при частоте 500 гц.

тангенса угла диэлектрических потерь, так как в этом случае затрудняется сегментальное тепловое движение (рис. 9).

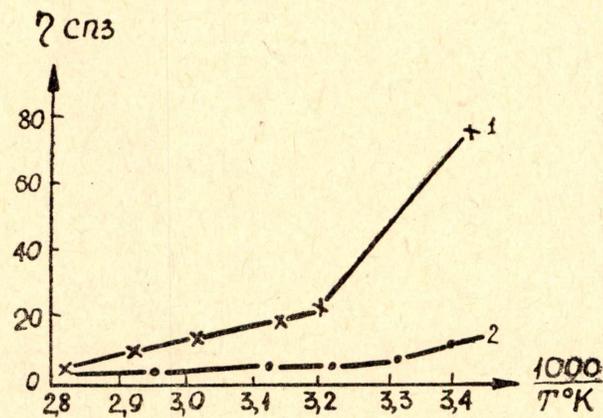


Рис. 9. Зависимость $\text{tg} \delta_{\text{max}}$ от температуры стеклования.

Таблица 3

Тип пластификатора	Чистый ПВХ	5		10		20		50	
		ДОФ	ДБС	ДОФ	ДБС	ДОФ	ДБС	ДОФ	ДБС
% пластификатора									
Удельное объемное сопротивление в Ом/см	$2,40 \cdot 10^{16}$	$1,86 \cdot 10^{16}$	$1,99 \cdot 10^{16}$	$6,03 \cdot 10^{15}$	$7,84 \cdot 10^{15}$	$2,12 \cdot 10^{15}$	$5,21 \cdot 10^{13}$	$1,88 \cdot 10^{13}$	$2,42 \cdot 10^{11}$

Примечание: $t=20^\circ\text{C}$

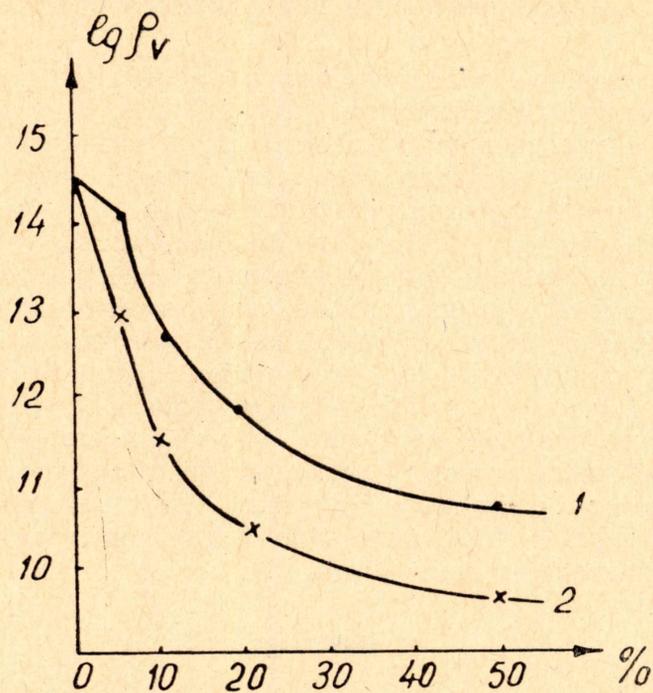


Рис. 10. Удельное сопротивление в зависимости от процентного содержания пластификаторов при температуре = 28,5°C: 1 — ПВХ + ДОФ; 2 — ПВХ + ДБС.

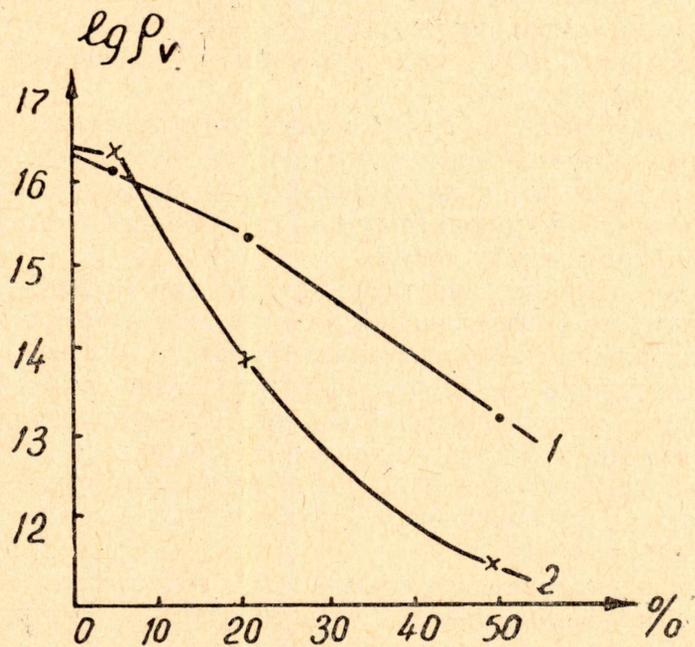


Рис. 11. Удельное сопротивление в зависимости от процентного содержания пластификаторов: 1 — ПВХ + ДОФ; 2 — ПВХ + ДБС.

Влияние концентрации пластификатора на величину электропроводности поливинилхлорида

Изучение влияния пластификаторов ДОФ и ДБС на величину удельного объемного сопротивления (рис. 10) показывает резкий спад сопротивления с увеличением концентрации пластификаторов, причем кривая ДБС + ПВХ проходит значительно ниже, чем кривая для ДОФ + ПВХ (при содержании пластификатора больше 10%). Тот факт, что при температуре 28°C ρ_V у композиций, содержащих от 5 до 10% ДБС несколько выше, чем у композиции, содержащей ДОФ, вероятно, можно объяснить разным ходом вязкости этих пластификаторов с температурой. Этот вывод подтверждается тем, что при температуре 80°C ρ_V у композиции ПВХ+ДБС при любом процентном содержании пластификатора ниже, чем у ПВХ + ДОФ (рис. 11). Из этих же рисунков видно, что спад ρ_V наступает уже при малом процентном содержании пластификаторов. Однако различие абсолютных значений удельного объемного сопротивления между пластиком ПВХ + ДОФ и пластиком ПВХ + ДБС вплоть до 10% концентрации при температуре 20°C практически мало (табл. 3).

Выводы

Результаты исследования влияния весовой концентрации полярных пластификаторов на поливинилхлоридную смолу дают возможность сделать следующие выводы:

1. Пластификация оказывает влияние на максимум дипольно-эластических потерь, причем введение большего количества пластификаторов не только смещает максимум в область более низких температур, но и уменьшает его величину, что можно объяснить уменьшением вязкости системы, а следовательно, уменьшением межмолекулярных сил, в результате чего уменьшается энергия на ориентацию сегментов.

2. Смещение максимума $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ в сторону более низких температур для ПВХ, пластифицированного ДБС больше, чем в случае ПВХ, пластифицированного ДОФ, что, очевидно, объясняется различной вязкостью пластификаторов.

3. Абсолютные значения самих максимумов тангенса угла диэлектрических потерь остаются соизмеримыми для ПВХ, пластифицированного дибутилсебацинатом и диоктилфталатом, несмотря на то, что величины $\text{tg } \delta$ у этих пластификаторов с увеличением температуры значительно отличаются между собой.

4. Заметное влияние пластификаторов при $t=20^{\circ}\text{C}$ на величину удельного объемного сопротивления пластифицированного ПВХ наблюдается при содержании 20% пластификаторов и более. Наибольшее влияние в этом случае оказывает пластификатор дибутилсебацинат, снижающий величину удельного объемного сопротивления на три порядка по сравнению с чистой поливинилхлоридной смолой а при 50% содержании пластификатора ДБС удельное сопротивление снижается на пять порядков. При повышенных температурах влияние пластификаторов еще более усиливается.

5. Увеличение процентного содержания пластификатора снижает температуру стеклования, сдвигая ее в область более низких температур. Уже при 5% содержании пластификаторов (ДОФ и ДБС) наблюдается сдвиг температуры стеклования на 20°C по отношению к температуре стеклования ПВХ. Дальнейшее увеличение концентрации пластификаторов обуславливает сдвиг температур стеклования в сторону низких температур и при 50% содержания пластификаторов температура стеклования становится равной 4°C [5].

6. Пластификаторы ДОФ и ДБС практически оказывают одинаковое влияние на тепловое расширение и температуру стеклования ПВХ пластиката, начиная от 5% содержания и до 50% включительно. Наблюдаемые при этом небольшие отклонения характерны для пластификатора с меньшей вязкостью (ДБС).

7. Рентгенографическим анализом установлено, что введение пластификаторов в поливинилхлоридную смолу (до 20%) обуславливает более упорядоченную структуру, так как улучшаются условия для ориентировки цепей и упорядочения их взаимной ориентировки. Большое содержание пластификаторов (50%) вызывает разупорядочение структуры и увеличение межмолекулярных расстояний. Наблюдаемое скачкообразное изменение теплового расширения при весовых концентрациях от 10 до 20% содержания пластификаторов соответствует более упорядоченному состоянию полимера, установленному рентгенографическим анализом. Сопоставление указанных результатов не объясняет причину скачкообразного изменения температурного расширения ПВХ пластиката.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин. Высокомолекулярные диэлектрики. Журнал «Успехи химии», т. 29, в. 7, 1960.
2. R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. 63 (1949), 369.
3. Ван—Гаута. Вестник электропромышленности. № 3, 1960.
4. В. А. Каргин и Г. А. Слонимский. Краткий очерк по физико-химии полимеров. 1961.
5. В. А. Каргин, Г. А. Слонимский и Л. З. Роговин. Коллоидный журн. XIX, № 2, стр. 142, 1957.