

УДК 678.01:53+678.743

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЛАСТИФИКАТОРОВ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО
РЕЗОНАНСА

*А. И. Черницын, А. И. Маклаков, В. А. Воскресенский,
Е. М. Орлова*

Известно, что эффективность пластификаторов полимеров может оцениваться различными методами: по понижению температуры стеклования T_c [1, 2], изменению физико-механических показателей [3] и др. На примере поливинилхлорида (ПВХ), фталатов и себацинатов как пластификаторов показано [2, 4], что эффективность последних сильно зависит от их химической структуры.

Представляло интерес проверить возможность определения эффективности пластификаторов ранее изученного ПВХ методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) путем измерения времен спин-спиновой (T_2) и спин-решеточной (T_1) релаксаций, чему и посвящена настоящая статья.

Экспериментальная часть

Образцы для исследования готовили в виде пленок толщиной 0,25—0,30 мм вальцово-прессовым методом. В качестве пластификаторов использовали: а) эфиры стеаревой кислоты — диметилфталат (ДМФ), диэтилфталат (ДЭФ), дигидрофталат (ДБФ), диоктилифталат (ДОФ), динонилфталат (ДНФ); б) эфиры себациновой кислоты — дигидросебацинат (ДБС), диоктисебацинат (ДОС); в) трикрезилфосфат (ТКФ). Содержание пластификатора в образцах изменяли от 9 до 43 вес.%. Большинство измерений проводили на образцах, содержащих 39 вес.% пластификатора. Стабилизацию образцов осуществляли малыми количествами стеарата кальция.

Измерение времен релаксации T_2 и T_1 проводили на ядрах водорода на частоте 16,6 мгц импульсным методом ЯМР (спиновое эхо) на серийном ЯМР-релаксометре Казанского завода математических машин. При измерении времени T_2 порядка 10^{-5} — 10^{-2} сек. использовали метод Хана [5] с последовательностью импульсов 90° и 180°. Длительность импульса 90° составляла 8 $\mu\text{сек}$. Неоднородность магнитного поля установки такова, что самодиффузия не влияет на нее при измерениях T_2 вплоть до 20 $\mu\text{сек}$. Для измерения более длинных T_2 использовали метод Карра и Парселя [6]. Времена спин-спиновой релаксации короче 10 $\mu\text{сек}$ оценивали по ширине линии ЯМР, записанной в виде производной кривой поглощения на обычном спектрометре ЯМР, работающем на 17 мгц , по формуле [7] $T_2 \approx (2/\gamma^2)(1/\gamma \cdot \delta H)$, где γ — гиromагнитное отношение протона, δH — расстояние между точками максимального наклона на кривой поглощения. T_1 измеряли при помощи серии импульсов 90—180, 90, 180°. Измерения проводили при комнатной температуре.

Производная кривой поглощения ЯМР непластифицированного ПВХ представляет собой широкую линию с $\delta H \sim 9$ Гц и $T_2 \sim 5 \mu\text{сек}$, что совпадает с литературными данными [8]. При введении пластификаторов, содержащих атомы водорода, кривая поглощения становится двухкомпонентной, состоящей из узкой и широкой части. С ростом содержания пластификатора в образце интенсивность узкой части спектра возрастает. Времена T_2 протонов, ответственных за узкую компоненту кривой, измерены

ных методом спинового эха для образцов ПВХ с пластификаторами различной химической структуры, приводятся в таблице.

Времена T_2 чистых пластификаторов лежат в пределах 100—140 мсек в зависимости от их химического строения.

Зависимость T_2 и T_1 от количества введенного в образец пластификатора (для ДБФ) приводится на рисунке. При содержании пластификатора

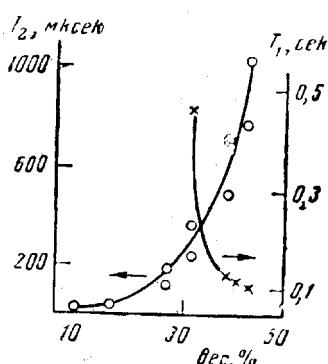
**Зависимость T_2 , T_1 и чисел эффективности Э [2]
пластифицированного ПВХ от природы пластификатора
(Образцы содержали 39 вес.% пластификатора)**

Пласти- фикатор	T_2 , мсек	T_1 , сек	Э, °С	Пласти- фикатор	T_2 , мсек	T_1 , сек	Э, °С
ДМФ	120	—	—	ДИФ	830	—	—
ДЭФ	300	—	9,8	ДБС	1580	—	13,8
ДБФ	590	0,12	10,6	ДОС	1730	0,07	15,1
ДОФ	850	0,10	11,9	ТКФ	390	—	9,4

в количестве 30—40 вес. % наблюдается очень резкое возрастание T_2 и спадение T_1 . Времена T_2 и T_1 для одного образца по величине сильно различаются.

Пользуясь методикой Вильсона и Пейка [8] разделения двухкомпонентных кривых ЯМР, была проведена грубая оценка долей протонов, ответственных за узкую и широкую части спектра. У образцов, содержащих 39% ДБФ и 61% ПВХ, оказалось, что 0,30—0,35% всех протонов

находятся в подвижном состоянии, а остальные — в относительно заторможенном. Это позволяет сделать вывод (при приблизительно одинаковой доле атомов водорода в молекуле ДБФ и элементарном звене ПВХ), что узкая компонента кривой поглощения ЯМР и времена T_2 , измеренные методом спинового эха, характеризуют протоны пластификатора. За широкую часть спектра ответственны протоны молекул ПВХ. Оценить ее δH , а значит и T_2 весьма затруднительно.



Зависимость T_2 и T_1 от содержа-
ния ДБФ в ПВХ

действие полимер — пластификатор должно быть сильное. Это подтверждается данными измерений T_2 . Как известно, с ростом подвижности молекул растет T_2 и наоборот. При введении в ПВХ пластификатора, время спин-спиновой релаксации которого составляло в чистом состоянии сотни миллисекунд, T_2 падает на 2—3 порядка (до сотен микросекунд), что указывает на затормаживание движения молекул пластификатора, а следовательно, и на сильное взаимодействие молекул пластификатора с жесткими молекулами ПВХ.

Из рисунка видно, что с ростом концентрации пластификатора в образце T_2 увеличивается, что свидетельствует о росте подвижности молекул пластификатора, а вместе с тем, по-видимому, и макромолекул ПВХ. Эти данные хорошо коррелируют с данными о понижении T_c с ростом содержания пластификатора [4]. Крукий подъем кривой зависимости T_2 от содержания пластификатора в области 35% говорит об «освобождении» его молекул от блокирующего воздействия макромолекул ПВХ.

Обсуждение результатов

Судя по имеющимся характеристикам, изученные в данной работе пластификаторы являются внутрипачечными [9], что означает, что в системе межмолекулярное взаимо-

Остановимся на вопросе о влиянии природы пластификаторов на T_2 . Согласно [2], их действие можно определить числом эффективности Э, которое представляет собой величину понижения T_c , вызванную добавкой 1 мол. % данного пластификатора в полимер. Значения Э, полученные в [2], приведены в таблице, откуда видно, что по мере роста величины концевых алифатических радикалов в молекуле пластификатора T_c понижается вплоть до октилового. Начиная с пластификатора с иониловым радикалом, T_c возрастает. Аналогичная зависимость наблюдалась и на других композициях полимер — пластификатор [10]. При сравнении пластифицирующей эффективности эфиров фталевой и себациновой кислот с одинаковыми радикалами нетрудно заметить, что себацинаты являются более эффективными пластификаторами ПВХ.

Аналогичные выводы получаем и при изучении величин T_2 в зависимости от химического строения пластификаторов. Из таблицы видно, что по мере роста количества CH_2 -групп в радикалах T_2 растет. Для ДНФ наблюдается несколько уменьшенное значение T_2 , вместе с тем он несколько хуже пластифицирует ПВХ. Образцы с лучшими пластификаторами ДБС и ДОС обладают наибольшими T_2 . Более того, сильно различающиеся по своему химическому строению, но имеющие почти одинаковые Э ТКФ и ДЭФ имеют близкие T_2 .

Композиции с более эффективными пластификаторами обладают меньшими временами T_2 . Уменьшение T_1 наблюдается при увеличении содержания пластификатора в образце (см. рисунок).

Наблюдавшиеся закономерности изменения T_2 , по-видимому, можно объяснить следующим образом. При внутрипачечной пластификации пластификатор проникает между молекулами полимера. При небольшом количестве введенного пластификатора его молекулы, вследствие сильного взаимодействия полимер — пластификатор, которое наблюдается в наших образцах, сильно связываются полимерными молекулами, что ведет к потере их подвижности, т. е. уменьшению T_2 . Увеличение содержания пластификатора приводит к большей свободе его молекул, т. е. к росту T_2 . Вместе с этим должна возрастать и подвижность молекул ПВХ и понижаться T_c . Молекулы себацинатов, имеющие в середине алифатическую часть, обладают большим набором их распределения, т. е. будучи введенными в ПВХ, могут располагаться большим числом способов среди молекул полимера. Фталаты, имеющие вместо алифатической части более жесткое бензольное кольцо, обладают меньшим набором распределения их молекул в полимере. Отсюда большие значения T_2 у себацинатов по сравнению со фталатами (например, T_2 у ДБС и ДБФ, у ДОС и ДОФ).

Подводя итоги, можно отметить, что подвижности молекул ПВХ и изученных пластификаторов оказываются тесно связанными. С ростом подвижности макромолекул, о чем можно судить по понижению T_c , растет и подвижность молекул пластификатора, т. е. изучая подвижность молекул последнего, можно говорить и о его пластифицирующем эффекте.

Выводы

Изучены времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации в пластифицированном ПВХ в зависимости от содержания и химического строения пластификатора.

Показано, что времена $T_2 > 100 \text{ мксек}$, измеренные методом спинового эха, характеризуют состояние молекул пластификатора.

При внутрипачечной пластификации ПВХ осуществляется очень сильное взаимодействие между молекулами полимера и пластификатора.

Установлено, что по величине T_2 можно судить об эффективности пластификаторов ПВХ.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина
Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
24 II 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, Диссертация, Ленинград, 1948.
2. Ш. М. Лельчук, В. И. Седлис, Ж. прикл. химии, 30, 442, 1957; 31, 887, 1958.
3. В. А. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, Ж. прикл. химии, 35, 217, 1962.
4. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, М., 1963.
5. Е. Л. Нахн, Phys. Rev., 80, 580, 1950.
6. H. G. Carr, E. M. Purcell, Phys. Rev., 94, 630, 1954.
7. G. G. Powles, Polymer, 1, 219, 1960.
8. И. Я. Слоним, Успехи химии, 31, 609, 1962.
9. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. И. Асимова, Л. И. Ананьева. Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
10. А. А. Тагер, А. И. Суровова, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, Л. Л. Топина, Высокомолек. соед., 4, 809, 1962.

NMR STUDY OF THE EFFICIENCY OF PLASTICIZERS OF POLYVINYLCHLORIDE

A. I. Chernitsyn, A. I. Maklakov, V. A. Voskresenskii, E. M. Orlova

Summary

The spin-spin and spin-lattice relaxation times (T_2 and T_1) of plasticized polyvinylchloride depending on the concentration and chemical structure of the plasticizer have been investigated by means of nuclear magnetic resonance. Orthophthalic and sebacic acid esters and tricresyl phosphate were used as plasticizers. The T_2 times measured by the spin echo method characterize the state of the protons of the plasticizer. Increase in the concentration of the plasticizer and of the size of its terminal radicals causes an increase in T_2 . The largest T_2 values are possessed by specimens plasticized with sebacates. It has been found that the T_2 value allows one to judge of the efficiency of plasticizers for PVC.