

УДК 678.01 : 53 + 678.743

**ИЗУЧЕНИЕ ТИПОВ ПЛАСТИФИКАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

**Л. Я. Ченборисова, В. С. Ионкин, А. И. Маклаков,
В. А. Воскресенский**

Настоящая работа является продолжением работ [1—2] по изучению пластификации полимеров методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В ней предпринята попытка выяснить природу и физический смысл различных типов пластификации поливинилхлорида (ПВХ).

В работах [3, 4] показано наличие двух типов пластификации: внутрипачечной (или молекулярной) и межпачечной (или структурной). Этот вывод сделан на основе изучения эффективности действия пластификаторов на различные физико-механические свойства полимеров, в основном по зависимости изменения температуры стеклования (T_c) от концентрации. В соответствии с этим все пластификаторы делятся на три типа: межпачечные, внутрипачечные и промежуточные (или смешанные) [5].

Было установлено [6], что один и тот же пластификатор может давать эффект как внутрипачечной, так и межпачечной пластификации. Однако в работе [7] приводятся данные о том, что межпачечный пластификатор при небольших концентрациях также снижает T_c . Следовательно, по эффективности пластификатора в области малых концентраций невозможно разделить межпачечную и внутрипачечную пластификацию.

С другой стороны, при введении в полимер достаточно большого количества внутрипачечного пластификатора последний перестает снижать T_c , и, следовательно, по изменению T_c нельзя отличить случай межпачечной пластификации от случая смешения полимера с избытком пластификатора.

Таким образом, эффективность пластификатора, являясь очень удобной практической характеристикой, не дает в некоторых случаях возможности изучить механизм пластификации.

Поэтому в настоящей работе в качестве параметра, характеризующего механизм пластификации, выбрана подвижность молекул пластификатора. Являясь молекулярной характеристикой жидкой фазы пластифицированного полимера и величиной, симбатной кинетической энергии, подвижность молекул пластификатора оказывает большое влияние на такие его важнейшие характеристики, как совместимость, эффективность и длительность действия [8]. Связь между подвижностью молекул внутрипачечных пластификаторов и их эффективностью была установлена ранее [1], где показано, что подвижность молекул пластификатора, введенного в полимер, зависит от характера их взаимодействия с полимерными цепями.

До сих пор о подвижности молекул пластификатора можно было судить лишь косвенно — по вязкости чистого пластификатора. Такой метод не давал однозначных результатов, так как при введении в полимер подвижность молекул пластификатора резко уменьшается, причем это уменьшение

различно для различных типов пластификаторов [2]. В настоящей работе подвижность молекул пластификатора в ПВХ определяли по измерению времени спин-спиновой релаксации T_2 образцов пластифицированного ПВХ на серийном ЯМР-релаксометре по методу спинового эха. Ранее было показано [2], что величина T_2 , измеренная таким образом, пропорциональна подвижности молекул пластификатора.

Иследовали ПВХ марки ПФ-4. В качестве пластификаторов были взяты диоктилсебацинат (ДОС), дигидрилсебацинат (ДБС), трикрезилфосфат (ТКФ), этилстеарат (ЭС), глицерин (ГЛ) и кастровое масло (КМ). Качественное содержание пластификатора в полимере меняли от 10 до 85 вес. %. Для концентрации менее 10 вес. % T_2 лежало вне пределов измерений прибора. Введение пластификатора в полимер осуществляли по методу, описанному в работе [5]. Измерения проводили при комнатной температуре, в случае ЭС — при 45°.

Результаты измерений представлены на рис. 1.

При обсуждении полученных результатов авторы исходили из предположения о том, что подвижность молекул пластификатора зависит от характера их взаимодействия с полимером и от начальной подвижности

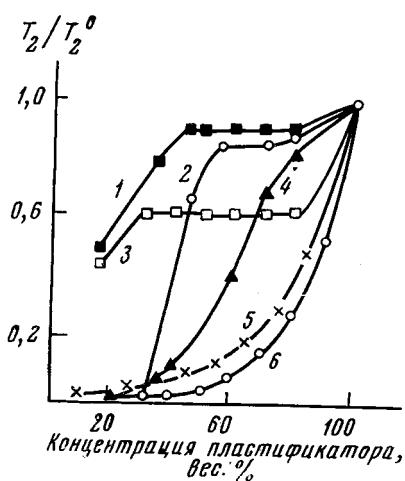


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость T_2/T_2^0 от концентрации пластификатора:

1 — ГЛ, 2 — ЭС, 3 — КМ, 4 — ДБС, 5 — ДОС, 6 — ТКФ

Рис. 2. Кривые концентрационной зависимости T_2/T_2^0

a — смешанный тип пластификатора, *b* — внутрипачечный, *c* — межпачечный

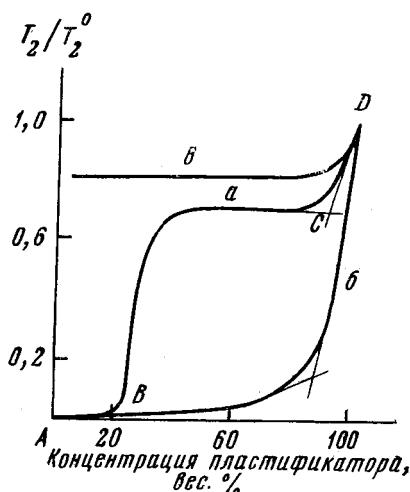


Рис. 2

молекул чистого пластификатора. Поэтому для сравнений различных пластификаторов по степени их взаимодействия с полимером нами избрана безразмерная величина T_2/T_2^0 , где T_2 — время спин-спиновой релаксации пластификатора, введенного в полимер, T_2^0 — время спин-спиновой релаксации чистого пластификатора. Из рис. 1 видно, что зависимость T_2/T_2^0 от концентрации представляет собой довольно сложную кривую, что отражает сложный характер изменения взаимодействия между полимерными молекулами и молекулами пластификатора.

Как известно, появление различных типов пластификации обусловлено ограниченной растворимостью полимеров в пластификаторах, что вытекает из самого понятия пластификатор [9], а также особенностями строения полимерных надмолекулярных образований. Можно считать, что в общем случае зависимость T_2/T_2^0 от концентрации выражается в виде кривых на рис. 2. Кривую *a* можно разделить на три области: *AB*, *BC*, *CD*. При малых концентрациях (область *AB*) подвижность молекул пластификатора резко

снижается по сравнению с их подвижностью в чистом виде, что указывает на сильное взаимодействие с макромолекулами. Небольшое увеличение подвижности молекул пластификатора с увеличением его концентрации в этой области объясняется соответствующим увеличением подвижности макромолекул. Исходя из этих данных, а также из данных об изменении T_c [5], можно считать, что область AB является областью внутрипачечной пластификации, поэтому точку B можно назвать пределом внутрипачечной совместимости. При достижении этого предела молекулы пластификатора не могут больше проникать внутрь пачек и взаимодействовать непосредственно с полимерными молекулами. Поэтому при дальнейшем увеличении концентрации (область BC) пластификатор заполняет микропустоты, образовавшиеся из-за хаотического переплетения пачек и других надмолекулярных образований.

Подвижность молекул пластификатора в этом диапазоне концентраций резко возрастает, но не достигает значения, характеризующего чистый пластификатор, из-за микроскопических размеров пустот и динамического характера взаимодействия между молекулами полимера и пластификатора. По этой же причине подвижность молекул пластификатора в этой области не зависит от концентрации вплоть до полного заполнения всех микропустот. Исходя из этого, авторы считают область BC областью межпачечной пластификации, а точку C — общим пределом совместимости полимера и пластификатора. При попытке ввести в полимер пластификатор сверх общего предела совместимости пластификатор располагается внутри полимера в виде довольно крупных капель, склонных к коалесценции и выпадению из полимера. Подвижность молекул пластификатора в таких каплях резко возрастает с увеличением концентрации пластификатора до значений, характеризующих чистый пластификатор (область макрорасслоения CD).

Таким образом, мы видим, что, измеряя T_2 для различных концентраций пластификатора, можно четко разграничить все три области: внутри- и межпачечной пластификации и область макрорасслоения.

Вид кривых для конкретных пластификаторов зависит от положения предела внутрипачечной совместимости. Чем больше пластификатора внедряется внутрь пачек, тем более гибкими и более размытыми они становятся, тем меньше пустот остается между ними и тем меньше пластификатора внедряется между пачками. В предельном случае межпачечная пластификация становится невозможной, и область внутрипачечной пластификации непосредственно переходит в область макрорасслоения (кривая b на рис. 2). Пластификатор, имеющий такой вид концентрационной кривой, можно назвать внутрипачечным.

В принципе, возможен другой случай, когда внутрь пачек внедряется так мало пластификатора, что областью внутрипачечной пластификации можно пренебречь и считать такой пластификатор межпачечным (кривая a на рис. 2). Прочие пластификаторы можно назвать пластификаторами смешанного типа.

Исходя из изложенных выше соображений и конкретного вида кривых на рис. 1, авторы относят ДОС, ТКФ и отчасти ДБС к внутрипачечным пластификаторам, а КМ, Гл и ЭС, по-видимому, к пластификаторам смешанного типа. Отсутствие для смешанных пластификаторов области внутрипачечной пластификации объясняется тем, что она лежит за пределами измерений прибора.

Выходы

1. Предложен метод изучения различных типов пластификации ПВХ по определению концентрационной зависимости безразмерной величины T_2 / T_2^0 , которая может служить характеристикой взаимодействия молекул полимера и пластификатора.

2. Предпринята попытка объяснить природу и физический смысл появления различных типов пластификации, предложен новый критерий для деления пластификаторов на три типа.

3. На основе полученных кривых концентрационной зависимости T_2 / T_2^0 проведено разделение исследованных пластификаторов на смешанные и внутрипачечные.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова

Казанский государственный университет
Казанский инженерно-строительный институт

Поступила в редакцию
16 VIII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Черницын, А. И. Маклаков, В. А. Воскресенский, Е. М. Орлова, Высокомолек. соед., 4, 2185, 1964.
2. А. И. Маклаков, Л. Я. Ченборисова, Докл. АН СССР, 165, 868, 1965.
3. В. А. Карагин, П. В. Козлов, В. А. Асимова, А. И. Ананьев, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
4. П. В. Козлов, В. А. Асимова, А. Н. Перепелкин, Высокомолек. соед., 4, 124, 1962.
5. И. В. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, Л. П. Игнатьева, Высокомолек. соед., 5, 1850, 1963.
6. В. А. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, Изв. ВУЗов. Химия и химич. технол., 6, 643, 1963.
7. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 66, 1964.
8. J. S. Zupin, Ion, 22, 67, 1961.
9. В. А. Каагин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960.

STUDY OF THE TYPE OF POLYVINYLCHLORIDE PLASTICIZING BY MEANS OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

*L. Ya. Chenborisova, V. S. Ionkin, A. I. Maklakov,
V. A. Voskresenskiy*

Summary

Different types of polyvinylchloride plasticizing have been studied by means of NMR method. Basing on concentration dependence of T_2 / T_2^0 where T_2 is the time of spin-spin relaxation of plasticizer molecules introduced into polymer and T_2^0 is the time of spin-spin relaxation in pure plasticizer it is possible to clearly distinguish the regions of intra- and interbundle plasticizing and the region of macroseparation. It has been made an attempt to give physical interpretation of the plasticizing mechanism.