

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацоян, Высокомолек. соед., 7, 707, 1965.
2. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1941, 556; 1942, 257.

УДК 678.01 : 53

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ВВЕДЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА В ПОЛИМЕР

*Л. Я. Ченборисова, А. И. Маклаков, Б. Ф. Теплов,  
Ю. В. Овчинников, В. С. Ионкин*

В практике существует много способов введения пластификатора в полимер-[1, 2]. Однако процесс введения пластификатора недостаточно изучен. Ранее было показано [3—5], что ЯМР дает возможность изучить по измерению времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  подвижность молекул пластификатора, введенного в полимер.

В настоящей работе методом ЯМР исследовали процессы совмещения ряда пластификаторов с поливинилхлоридом (ПВХ) на стадии смешения и вальцевания.

### Экспериментальная часть

Время спин-спиновой релаксации  $T_2$  измеряли на ядерном релаксометре [3].

Исследовали поливинилхлорид промышленной марки ПВХ-70. В качестве пластификаторов использовали дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ), диоктилсебацинат (ДОС) и касторовое масло (КМ). Содержание пластификатора меняли от 10 до 60 вес. %. Введение пластификатора в полимер осуществляли следующим образом. Полимер и пластификатор смешивали в течение 20 мин. при комнатной температуре в смесителе Вернера. После этого полимерную массу выгружали, устанавливали в смесителе температуру 98° и при этой температуре продолжали перемешивание. Пробы отбирали перед началом перемешивания при 98°, а затем через 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 и 60 мин. при 98°. Вальцованные образцы готовили на основе композиции ПВХ + 33,3 вес.% ДОФ, которая была заранее получена в смесителе Вернера перемешиванием в течение часа при 98°.

Пленки вальцевали на лабораторных вальцах. Температуру вальцевания меняли от 120 до 160°, а время вальцевания при каждой температуре — от 5 до 20 мин. Во всех случаях старались добиться однородных прозрачных пленок.

В целях предотвращения деструкции ПВХ в композицию вводили 1 вес.% стабилизатора (смесь стеарата бария и стеарата кадмия).

### Результаты измерений и обсуждение

Из зависимости времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  от времени смешения при 98° для трех различных пластификаторов, введенных в различных концентрациях в полимер (рис. 1), видно, что время  $T_2$  для смеси полимер — пластификатор близко к  $T_2$  чистого пластификатора, которое составляет для ДБФ — 140 м·сек, ДОФ — 100 м·сек, ДОС — 130 м·сек [3, 4], если массы перемешивали без последующего подогревания при 98°. При малых временах смешения и 98° наблюдается сильная зависимость  $T_2$  от времени смешения, затем она исчезает, и кривые идут параллельно временной оси. Это свидетельствует о том, что достигнуто равновесное распределение пластификатора в полимере. Так как процесс взаимного растворения протекает во времени (рис. 1), то для каждой системы должно существовать оптимальное время выдержки при 98°, необходимое для получения гомогенной смеси. Пересечение касательных к наклонному и го-

изменению концентрации пластификатора в смеси с ПВХ.

Минимальные значения времени смешения ( $t^m$ , мин.) для различных концентраций пластификатора следующие:

Пластификатор, %	30	40	50	60
$t^m$ , мин. для ДБФ	1,5	4	4,5	5
То же ДОФ	1,5	4,5	27	28
» » ДОС	27	30	38	—

Как видно из этих данных, для каждого пластификатора с увеличением его концентрации  $t^m$  возрастает. Хорошо известно, что исследованные пластификаторы располагаются по степени совместимости с ПВХ в сторону ее

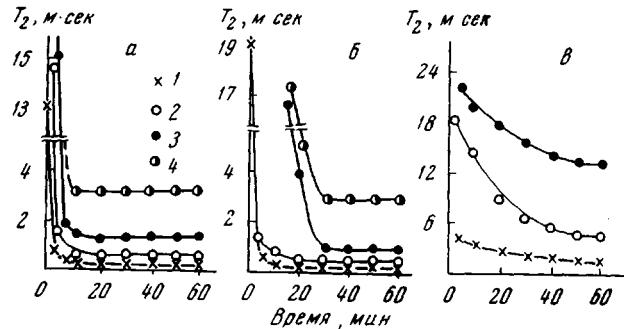


Рис. 1. Зависимость времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  от времени смешения при  $98^\circ$  для систем:

а — ПВХ — ДБФ; б — ПВХ — ДОФ; в — ПВХ — ДОС;  
1 — 30; 2 — 40; 3 — 50; 4 — 60 вес.% пластификатора

увеличения в следующий ряд: ДОС  $\rightarrow$  ДОФ  $\rightarrow$  ДБФ. В нашем случае для каждой концентрации времена  $t^m$  изменяются в последовательности:  $t_{\text{ДОС}}^m \rightarrow t_{\text{ДОФ}}^m \rightarrow t_{\text{ДБФ}}^m$ , т. е. с увеличением совместимости пластификатора с полимером уменьшается минимальное время смешения.

В процессе совмещения пластификатора с ПВХ вначале идет проникновение пластификатора внутрь частиц порошка ПВХ, которые представляют собой агломераты, состоящие из более мелких образований, затем пластификатор диффундирует в эти образования, распределяясь между структурными элементами или внутри них, причем скорость процесса зависит от растворяющей способности пластификатора и температуры проведения опыта. Поскольку каждая из этих стадий занимает определенное время, наблюдается временная зависимость в установлении равновесного значения  $T_2$  для каждой системы полимер — пластификатор. Исключение составляют пластификаторы, не совмещающиеся с ПВХ.

Вначале систему можно рассматривать как микрогетерогенную, в которой подвижность молекул пластификатора мало изменяется по сравнению с подвижностью чистого пластификатора. С увеличением продолжительности смешения система становится более гомогенной, подвижность пластификатора затормаживается и  $T_2$  падает. Большее время выдержки не вносит изменения во взаимодействие в системе полимер — пластификатор ( $T_2$  не меняется). В том случае, когда пластификатор не совместим с по-

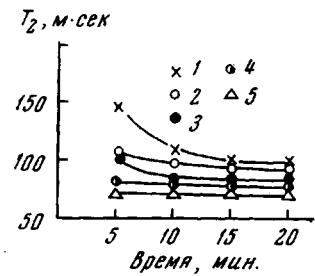


Рис. 2. Зависимость времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  от времени вальцевания:

1 — 120°; 2 — 130°; 3 — 140°;

4 — 150°; 5 — 160°

лимером и взаимодействие преимущественно проходит по типу межструктурной пластификации, временной зависимости  $T_2$  не наблюдается (при любом времени смешения). Для системы ПВХ + 10 вес. % КМ значение  $T_2$  при изменении времени смешения от 0 до 60 мин. при  $98^\circ$  остается постоянным и составляет 6,1 м·сек. Подвижность молекул пластификатора в такой смеси мало изменяется по сравнению с подвижностью молекул чистого пластификатора ( $T_2 = 12$  м·сек) и не изменяется при выдержке смеси в течение часа при  $98^\circ$ .

Значительный интерес представляет собой зависимость  $T_2$  пластифицированного ПВХ от времени вальцевания пленок. Как видно из рис. 2, с повышением температуры и времени переработки уменьшается время, в течение которого достигается постоянное значение  $T_2$ , а кривые, соответствующие более высоким температурам вальцевания, смещаются вниз относительно оси ординат. Такой характер кривых и их относительное расположение, по нашему мнению, можно объяснить различной глубиной пластификации структурных элементов ПВХ. Повышение температуры способствует лучшему проникновению пластификатора во вторичные структуры полимера, в результате чего образуются более однородные системы полимер — пластификатор. При этом, естественно, изменяется относительная доля пластификатора, находящегося между и внутри вторичных структур, что ведет к изменению времени релаксации  $T_2$ . Относительное смещение кривых время релаксации — температура вальцевания, по-видимому, свидетельствует о различных структурах вальцеванных пленок.

### Выводы

1. Показано, что ядерный магнитный резонанс может применяться для изучения процессов введения пластификаторов в полимер.
2. Определены значения минимального времени смешения поливинилхлорида с некоторыми пластификаторами.

Казанский институт органической  
и физической химии им. А. Е. Арбузова  
Казанский государственный университет  
Научно-исследовательский институт  
хлорорганических продуктов и акрилатов  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
6 IV 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Тиниус, Пластификаторы, изд. «Химия», 1964.
2. И. Н. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, Л. П. Игнатьева, Высокомолек. соед., 5, 1850, 1963.
3. А. И. Маклаков, Л. Я. Ченборисова, Докл. АН СССР, 165, 867, 1965.
4. Л. Я. Ченборисова, В. С. Ионкин, А. И. Маклаков, В. А. Воскресенский, Высокомолек. соед., 8, 1810, 1966.
5. Л. Я. Ченборисова, А. И. Маклаков, В. С. Ионкин, Доклад на расширенном симпозиуме по спектральным методам исследования структуры полимеров, Киев, 1965.
6. Ш. Л. Лельчук, В. И. Седлис, Ж. прикл. химии, 31, 887, 1958.