

УДК 541.64:543.422.23

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
МЕЖДУ ПОЛИМЕРОМ И ПЛАСТИФИКАТОРОМ  
МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

*Н. А. Новиков, А. С. Шашков, Ф. А. Галил-Оглы*

При изучении систем каучук — пластификатор методом ЯМР — широкие линии [1] было обнаружено отклонение от аддитивности  $\Delta H_2^2$  — второго момента резонансной линии поглощения ЯМР для систем, содержащих хорошо совместимые или внутримолекулярные пластификаторы. Для систем, содержащих межмолекулярные пластификаторы, в области исследуемых концентраций соблюдается аддитивность второго момента. Предполагалось, что по концентрационным зависимостям отклонений, обозначаемых  $(\Delta H_2^2)_{вз}$ , можно судить о взаимодействии в системе на молекулярном уровне.

Представляло интерес проверить аддитивную схему  $\Delta H_2^2$  для систем, в которых независимыми методами установлено взаимодействие на молекулярном уровне. В связи с этим в первой части работы проведено изучение методом ЯМР систем, для которых установлено наличие молекулярного взаимодействия, а именно: поливинилхлорид (ПВХ) — трикрезилфосфат (ТКФ) [2] и полиамид-6,6 — уксусная кислота [3].

Вторая часть работы является продолжением исследований методом ЯМР взаимодействия внутримолекулярных пластификаторов с аморфными полярными каучуками СКН-26 и СКФ-32. Результаты этих исследований соизвестствуют с данными физико-механических измерений.

#### Объекты и методы исследований

Для приготовления смесей ПВХ — ТКФ нами был использован латекс ПВХ эмульсионной полимеризации (30 вес. ч. сухого вещества), в который вводили водную эмульсию ТКФ. Состав эмульсии (вес. ч.): ТКФ — 100, олеиновая кислота — 4,0, триэтаноламин — 2,1, вода — 30,0.

Образцы пластифицированного ПВХ получали в виде пленок, которые термостабилизировали при 90° в течение 8 час.

Образцы для пластификации полиамида-6,6 уксусной кислотой готовили следующим образом: нити найлона-6,6 подвергали обработке ацетоном в аппарате Сокслета в токе азота в течение 30 час., а затем вакуумировали при комнатной температуре с доведением веса образца до постоянного. Ледяную уксусную кислоту вводили в нити набуханием. Набухшие до определенной степени образцы найлона-6,6 запаивали в ампулы.

Исследования, описанные во второй части работы, проводили на серийных каучуках СКН-26 и СКФ-32. Смеси каучуков с пластификаторами готовили на холодных вальцах.

ЯМР-спектры снимали на приборе JNM-3 с автодиновым датчиком при —196°.

Параллельно проводили определение температуры стеклования ( $T_c$ ) пластифицированных смесей каучуков по ГОСТу 12254-66 на приборе Марея.

Исследовали следующие пластификаторы: 1) дибутилфталат (ДБФ),  $d = 1,045$  (ГОСТ 8728-66); 2) дибутилсебацинат (ДБС),  $d = 0,935$ , (ГОСТ 8728-66); 3) дибутилкарбонатформаль (тиокол ТП) ( $n = 1,4375$ ;  $d = 0,97$ ); 4) эфир ЛЗ-7 ( $d = 0,97$ — $0,98$ ,  $T_{заст.} = -30^\circ$ ), синтезированный на основе синтетических жирных монокарбоновых кислот фракции  $C_7$ — $C_9$  с диэтиленгликолем; 5) бензофенон (БФ) ( $d = 1,098$ ); 6) диоктилсебацинат (ДОС),  $d = 0,913$  (ГОСТ 8728-66).

Химическую чистоту продуктов контролировали методом ЯМР высокого разрешения. Концентрационные зависимости  $(\Delta H_2^2)_{вз}$ , полученные для системы СКН-26 — ДБС при использовании технического и перегнанного ДБС, не отличаются друг от друга.

### Результаты и их обсуждение

Изучение взаимодействия в системах ПВХ — ТКФ и полиамид-6,6 — уксусная кислота. Тиниус с сотр. [2], пользуясь методом селективной экстракции, оценивая прочность связи в системах ПВХ — внутрипачечный пластификатор, в частности ПВХ — ТКФ, пришли к заключению, что некоторая часть пластификатора при сравнительно небольшом его содержании оказывается прочно связанный с полимером, образуя когезионный комплекс. Тиниус показал, что чем меньше вводится пластификатора, тем прочнее он связывается с полимером. Герса обнаружил [4] увеличение модулей и прочности в ряде систем ПВХ — внутрипачечный пластификатор, в том числе и в системе ПВХ — ТКФ в области небольших концентраций пластификатора. Герса также приходит к выводу, что молекулы пластификатора прочно связываются с макромолекулами полимера. Гупта [3], изучая температурный ход  $\Delta H_2^2$  смесей полиамида-6,6 с уксусной кислотой, спиртами и диэтиленгликолем, обнаружил, что  $\Delta H_2^2$  (при  $-196^\circ$ ) для набухших образцов полиамида выше, чем для исходного полимера. Автор придерживается мнения, что введение соединений со свободными ОН-группами вызывает разрыв межмолекулярных связей в полимере и образование связей полимер — низкомолекулярное вещество, а это создает условия для более плотной упаковки полимерных цепей, которая приводит к увеличению  $\Delta H_2^2$ .

Нами была проверена аддитивная схема ЯМР для описанных двух систем полимер — пластификатор в области концентраций до 15% для системы ПВХ — ТКФ и до 10% для системы полиамида-6,6 — уксусная кислота.

Как видно из рис. 1, концентрационные кривые механической прочности  $P$  [4] и  $(\Delta H_2^2)_{вз}$  для системы ПВХ — ТКФ имеют максимум в области 8—10% пластификатора. Концентрационная зависимость  $(\Delta H_2^2)_{вз}$  для набухших в уксусной кислоте образцов полиамида-6,6 также имеет экстремальный характер с максимумом в области 4—6% пластификатора (рис. 2).

Таким образом, для двух систем полимер — пластификатор, взаимодействующих на молекулярном уровне, обнаружено отклонение второго момента от аддитивного, т. е. наличие  $(\Delta H_2^2)_{вз}$ . Для концентрационных зависимостей  $(\Delta H_2^2)_{вз}$  характерна кривая с максимумом в области небольших концентраций пластификатора.

Это подтверждает предположение, что отклонения  $\Delta H_2^2$  от аддитивности, обнаруженные ранее [1], связаны с взаимодействием на молекулярном уровне.

Концентрационные зависимости в системах каучук — пластификатор. В данной части работы сопоставляются кривые концентрационной зависимости  $(\Delta H_2^2)_{вз}$  и  $T_c$  смесей каучуков СКН-26 и СКФ-32, пластифицированных наиболее распространенными и эффективными пластификаторами.

На рис. 3, а приведены концентрационные кривые  $(\Delta H_2^2)_{вз}$  смесей каучука СКН-26 со сложноэфирными пластификаторами, на рис. 3, б — соответствующие кривые  $T_c$  этих смесей. Как видно из рис. 3, а, четыре концентрационные кривые  $(\Delta H_2^2)_{вз}$  имеют максимум: три в области 1—3%, для случая ДОС в области 4—6%; для систем СКН-26 — ДБФ максимум отсутствует. Кривые  $T_c$  на рис. 3, б имеют совершенно аналогичный характер: в области начальных концентраций (1—2%) снижения  $T_c$  не происходит, а напротив, имеется тенденция к повышению  $T_c$ . Снижение  $T_c$  начинается при концентрациях пластификатора, при которых происходит уменьшение  $(\Delta H_2^2)_{вз}$ .

В пределах одной и той же системы высота максимума на концентрационной кривой  $(\Delta H_2^2)_{вз}$  зависит от термической предыстории образцов.

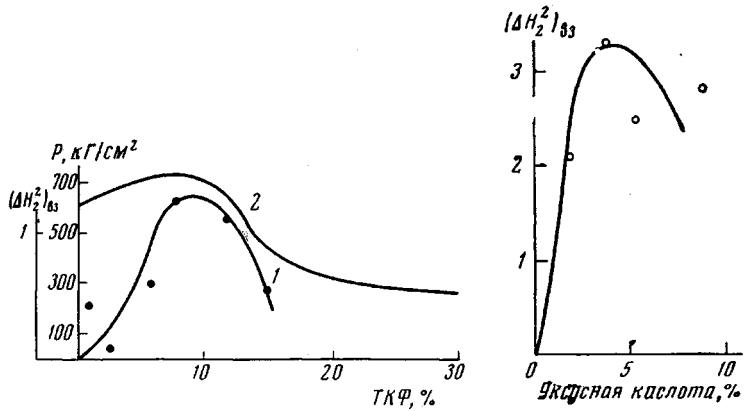


Рис. 1

Рис. 1. Концентрационная зависимость  $(\Delta H_2^2)_{63}$  (1) и механической прочности (2) системы ПВХ — ТКФ

Рис. 2. Концентрационная зависимость  $(\Delta H_2^2)_{63}$  системы полиамид-6,6 — уксусная кислота

Рис. 2

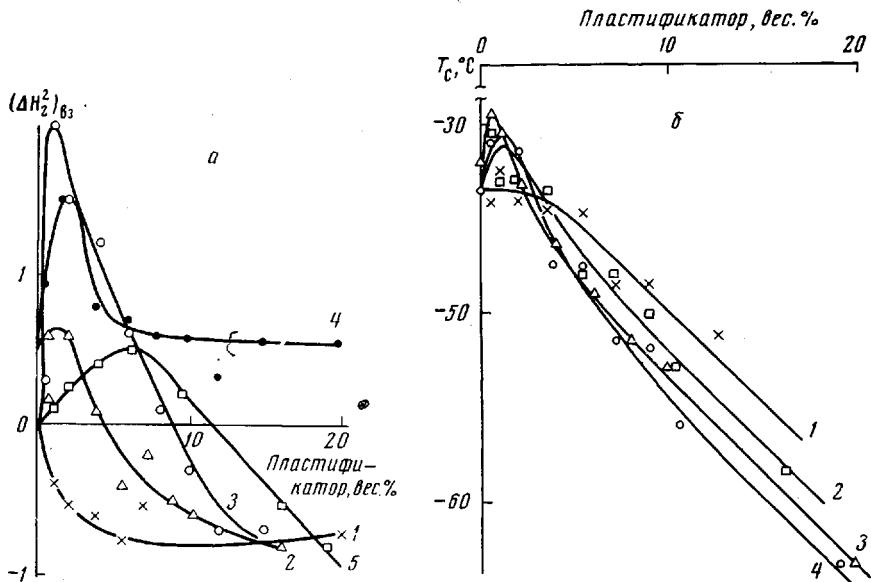


Рис. 3. Концентрационная зависимость  $(\Delta H_2^2)_{63}$  (а) и  $T_c$  (б) для систем СКН-26 — пластификатор:

1 — ДБФ; 2 — эфир ЛЗ-7; 3 — ДБС; 4 — тиокол ТП; 5 — ДОС

Так, для образцов системы СКН-26 — ДБС после прогрева в прессе при  $95^\circ$  в течение 15 мин. (рис. 4) обнаружено, что положение максимума на концентрационной кривой  $(\Delta H_2^2)_{63}$  не меняется, но его величина значительно меньше, а крутизна кривой уменьшается. При выдержке подпрессованных образцов в течение 30 мин. при  $T = T_c$  перед окончательным замораживанием величина максимума  $(\Delta H_2^2)_{63}$  несколько возрастает при неизменном его положении, и кривая в этом случае лежит выше.

При изучении пластификации СКФ-32 были также использованы ДБС и ДОС. На рис. 5, а приведены концентрационные зависимости  $(\Delta H_2^2)_{63}$  смесей СКФ-32 с ДБС, ДОС и БФ.

При сравнении кривых систем СКФ-32 — ДБС, СКФ-32 — ДОС с рассмотренными выше для систем СКН-26 — ДБС, СКН-26 — ДОС (рис. 3, а) видно, что максимум  $(\Delta H_2^2)_{вз}$  в системе СКФ-32 — ДБС смешен в область больших концентраций пластификаторов и по величине меньше, чем для системы СКН-26 — ДБС. Для системы СКФ-32 — ДОС, напротив, величина максимума  $(\Delta H_2^2)_{вз}$  больше, чем для системы СКН-26 — ДОС и положение его смещено в область меньших концентраций.

На рис. 5, б приведены концентрационные кривые  $T_c$  пластифицированных смесей СКФ-32 с БФ и ДОС. Для кривой  $T_c$  системы СКФ-32 — БФ наблюдается плато в области 0—3% БФ, а затем начинается снижение  $T_c$ . Концу этого плато (3—4%) соответствует максимум на концентрационной кривой  $(\Delta H_2^2)_{вз}$  (рис. 5, а). Снижение  $T_c$  в смесях СКФ-32 с ДОС начинается с 1% пластификатора, что соответствует положению максимума  $(\Delta H_2^2)_{вз}$  (кривая 3 на рис. 5, а).

Таким образом, если само отклонение от аддитивной схемы для второго момента линии поглощения ЯМР указывает на наличие взаимодействия на молекулярном уровне в системе полимер — пластификатор, то по общему ходу концентрационных кривых  $(\Delta H_2^2)_{вз}$  можно оценить количество пластификатора, относительно прочно связанного с полимером.

Критерием для оценки является положение максимума на концентрационной кривой  $(\Delta H_2^2)_{вз}$ . Точка максимума соответствует относительно наиболее плотной упаковке протонов в системе и, следовательно, наиболее тесному взаимодействию компонентов.

С этим связана некоторая задержка в снижении  $T_c$  в системах каучук — пластификатор при малом содержании последнего. При увеличении количества пластификатора происходит разрыхление системы, уменьшается

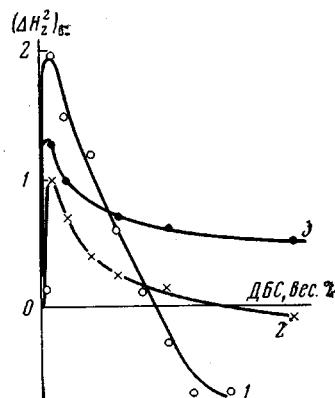


Рис. 4. Концентрационная зависимость  $(\Delta H_2^2)_{вз}$  смесей системы СКН-26 — ДБС с различной термической предысторией:

1 — пластикаты, не прошедшие термической обработки; 2 — подпрессованные пластикаты при 95° в течение 15 мин; 3 — подпрессованные пластикаты после выдержки при  $T = T_c$  в течение 30 мин. до окончательного замораживания

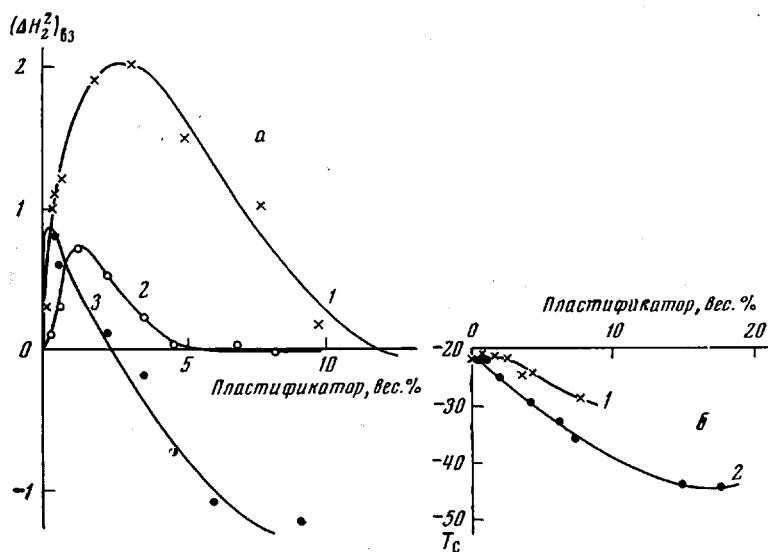


Рис. 5. Концентрационная зависимость  $(\Delta H_2^2)_{вз}$  (а) и  $T_c$  (б) систем СКФ-32 — пластификатор: 1 — БФ; 2 — ДБС; 3 — ДОС

вклад от межмолекулярного взаимодействия полимерных молекул. Вместе с тем количество центров активного взаимодействия молекул пластификатора с макромолекулами полимера ограничено, относительный вклад от взаимодействия полимер — пластификатор уменьшается и концентрационная кривая  $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$  обнаруживает тенденцию к спаду. В этой же области начинается снижение  $T_c$  системы.

В связи со сказанным выше система СКН-26 — ДБФ не кажется исключением в ряду сложных эфиров; относительная часть прочно связанных молекул в ней может быть минимальной (например <0,5%). Кроме того, следует учитывать специфику строения молекулы пластификатора ДБФ: короткая и подвижная углеводородная цепь не может обеспечить достаточно-го вклада во второй момент  $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$  даже при наличии взаимодействия на молекулярном уровне. Увеличение количества метиленовых групп углеводородной цепи фталатов, например у диоктилфталата, приводит к тому, что значения  $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$  в начале концентрационной кривой становятся положительными. Поэтому не следует ожидать корреляции между высотой максимума на концентрационной кривой  $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$  и эффективностью пластификатора для систем с различными по строению пластификаторами. Вместе с тем в пределах одной и той же системы можно предвидеть зависимость величины максимума  $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$  от теоретической предыстории образцов, учитывая возможность образования эвтектических смесей.

### Выводы

1. Проведено исследование систем полимер — пластификатор, взаимодействующих на молекулярном уровне. Показано, что для таких систем наблюдается отклонение от аддитивной схемы второго момента резонансной линии поглощения ЯМР  $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$ .

2. Концентрационные кривые  $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$  изученных модельных систем имеют экстремальный характер с максимумом в области небольших концентраций пластификатора.

3. Для большинства изученных систем каучук — пластификатор концентрационные кривые  $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$  также имеют положительные значения в области небольших концентраций пластификатора. Кривые коррелируют с концентрационными кривыми температуры стеклования.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
16 VII 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Новиков, А. С. Шашков, Ф. А. Галил-Оглы, Высокомолек. соед., Б12, 323, 1970.
2. K. Thinius, E. Schröder, Kunststoffe, 47, 183, 1957.
3. R. P. Gupta, J. Phys. Chem., 65, 1128, 1961.
4. P. Gheras. Mod. Plast., 36, 135, 1958.

### INVESTIGATION OF THE INTERACTION BETWEEN POLYMER AND PLASTICIZER BY NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE METHOD

N. A. Novikov, A. S. Shashkov, F. A. Galil-Ogly

### Summary

The intermolecular interaction in a rubber — plasticizer system have been studied by the broad line NMR method. It has been shown for model polymer-plasticizer systems that the concentration dependence of deviations from additivity of the second moment of the NMR absorption line —  $(\Delta H_2^2)$  int. is of extremum type with a maximum in the region of small plasticizer concentrations. It has been shown for most of the rubber-intermolecular plasticizer systems studied that  $(\Delta H_2^2)$  int. has positive values at a small plasticizer content, the concentration dependence of  $(\Delta H_2^2)$  int. being of the extremum type with a maximum in the small plasticizer concentrations region. The presence of intermolecular interaction in the rubber — plasticizer system is confirmed by the results of the measurements of the glass-transition temperatures of plasticized rubbers.