

**ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО МЕТОДА ЯМР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ
КИНЕТИКИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
И ЭФФЕКТИВНОСТИ ЕГО СТАБИЛИЗАТОРОВ**

*Ланцов В. М., Абдрахманова Л. А., Дериновский В. С.,
Дивгун С. М., Воскресенский В. А.*

С целью изучения применимости импульсного метода ЯМР для анализа кинетики термической деструкции и оценки эффективности стабилизаторов были проведены измерения времен ядерной спин-спиновой релаксации T_2 и количества выделившегося свободного HCl в стабилизированном ПВХ.

В работе использовали супензионный ПВХ марки С-70. В качестве стабилизаторов выбраны стандартный стабилизатор – стеарат кальция и модифицированные эпоксидные олигомеры на основе динитропимелиновой кислоты (ДНПК), галоидзамещенной кислоты (ДЭПФК) и эпоксиуретановый олигомер на основе полифуруита, 2,4-толуилендигиозоцната и глицидола (ЭПФТ) с содержанием эпоксидных групп 9,9, 11,0 и 12,5% соответственно. Для ЯМР-измерений образцы прессовали при температуре 165–170° и давлении 100 кГ/см² из предварительно отвальцованных пленок. Все стабилизированные образцы содержали по 3 вес. ч. стеарата Ca на 100 вес. ч. ПВХ. В три образца наряду со стеаратом Ca вводили 3 вес. ч. одного из модифицированных эпоксидных олигомеров. Измерения T_2 проводили на когерентном ЯМР-спектрометре, подобном описанному в [1], на частоте 17 МГц методом Карра – Парселя – Мейбума – Джила [2] и методом Хана [3]. Количество выделившегося при деструкции HCl оценивали методом потенциометрического титрования 0,01 н. раствором AgNO₃. Изучение дегидрохлорирования проводили на пленочных образцах. Деструкцию исследовали при 175° в течение 180 мин.

После 10–15 мин. прогревания наблюдался сложный по форме спад поперечной ядерной намагниченности $A(t) = (1 - P_a)f(t) + P_a e^{-t/T_{2a}}$, где $f(t)$ – сложная функция времени, P_a – населенность фазы с временем релаксации T_{2a} . Сложность формы спада ядерной намагниченности свидетельствует о неоднородности кинетических свойств макромолекул при температурах выше температуры стеклования, что характерно и для ряда других полимеров [4]. Однако, как показали результаты экспериментов, от 25 до 50% намагниченности в исследуемых образцах релаксирует по экспоненциальному закону. Поэтому в спаде выделялась только компонента с характеристическим временем T_{2a} порядка $(1\text{--}6) \cdot 10^{-3}$ сек., обусловленная релаксацией наиболее подвижных молекул. Для всех изученных образцов P_a незначительно уменьшалась в процессе деструкции. Поскольку эта «фаза» наблюдается как в исходном ПВХ, так и в стабилизированном, в котором доля протонов ¹H, принадлежащих молекулам стабилизирующих добавок, не превышает 0,06–0,09, можно считать, что во всех образцах T_{2a} характеризует подвижность макроцепей.

На рис. 1 представлены зависимости $\lg(T_{2a}/T_{2a}^0)$ от времени деструкции τ , где T_{2a}^0 – время T_{2a} после 15 мин. прогревания образца. Видно, что величина $\lg(T_{2a}/T_{2a}^0)$ для исходного полимера не меняется до $\tau \approx 60$ мин., а для стабилизированных образцов возрастает, достигая максимального значения при некотором τ_{\max} , зависящем от природы стабилизатора. При дальнейшем увеличении времени деструкции этот показатель для всех образцов начинает уменьшаться.

Известно [5], что изменение T_2 может быть связано с изменением среднего межпротонного расстояния, времен корреляции и числа парамагнитных центров. Однако величина среднего межпротонного расстояния при выбранных нами условиях деструкции не меняется [5]. Аналогичный вывод можно сделать в отношении влияния парамагнетизма, поскольку концентрация парамагнитных центров даже в случае 5 час. прогревания при 200° не превышает $6 \cdot 10^{17}$ см⁻³ [6]. Поэтому изменение $\lg(T_{2a}/T_{2a}^0)$ должно быть в основном связано с изменением времен корреляции.

Термодеструкция ПВХ сопровождается реакциями окисления, способствующими увеличению молекулярной подвижности, и образованием сопряженных двойных связей, ограничивающих ее [7]. Поэтому постоянство $\lg(T_{2a}/T_{2a}^0)$ до $\tau \approx 60$ мин. (рис. 1 кривая 1), вероятно, обусловлено кон-

курирующим влиянием этих процессов на подвижность макроцепей. Рост величин $\lg(T_{2a}/T_{2a}^0)$ в стабилизованных образцах, очевидно, связан с действием стабилизаторов, препятствующих образованию полиеновых структур за счет, например, акцептирования HCl и возможной прививки по двойным связям ПВХ с образованием более стабильных связей, чем связь C—Cl.

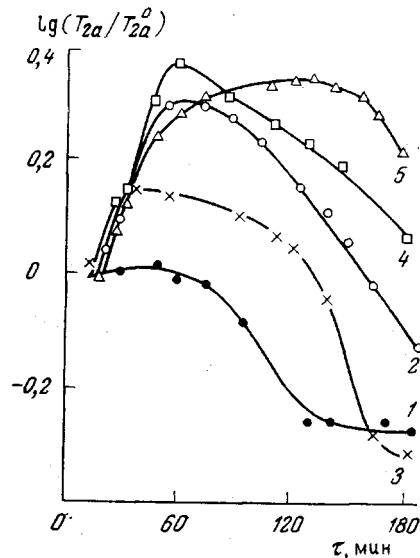


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\lg(T_{2a}/T_{2a}^0)$ от времени деструкции для ПВХ (1) и композиций на его основе, содержащих стеарат Ca (2) и стеарат Ca с добавками ДНПК (3), ЭПФТ (4) и ДЭПФК (5).

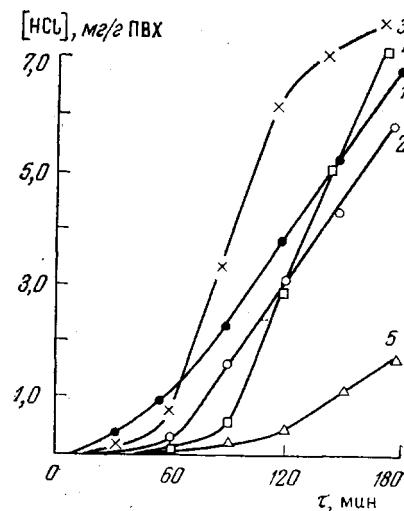


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые дегидрохлорирования ПВХ и композиций на его основе. Обозначения кривых те же, что и на рис. 1

При временах $\tau > \tau_{\max}$ во всех образцах наблюдается уменьшение $\lg(T_{2a}/T_{2a}^0)$, указывающее на интенсивное образование полиеновых структур, ограничивающих подвижность макромолекул. Таким образом, величину τ_{\max} можно рассматривать в качестве параметра, характеризующего эффективность действия стабилизаторов.

Поскольку образование полиеновых структур сопровождается дегидрохлорированием, то следует ожидать корреляции между результатами изменения T_{2a} и массы выделившегося HCl. На рис. 2 приведены кинетические кривые дегидрохлорирования. Видно, что для каждого образца, начиная с некоторого $\tau = \tau'$ (таблица), скорость газовыделения возрастает.

Близость значений τ_{\max} и τ' свидетельствует об удовлетворительном согласии обоих методов. Очевидно, что более эффективный стабилизатор

Характерные значения времен, определяющих кинетику деструкции*

Композиция	τ_{\max} , мин.	τ' , мин.
ПВХ + стеарат Ca	65	56
ПВХ + стеарат Ca + ДНПК	50	50
ПВХ + стеарат Ca + ЭПФТ	60	60
ПВХ + стеарат Ca + ДЭПФК	125	115

* Данные получены методом ЯМР (τ_{\max}) и потенциометрическим титрованием (τ').

должен иметь большие значения τ_{\max} , поэтому можно сделать вывод о наибольшей стабилизирующей эффективности эпоксидного олигомера марки ДЭПФК.

Дополнительно информацию об эффективности стабилизатора за определенное время может дать изменение величины $\lg(T_{2a}/T_{2a}^0)$, поскольку чем меньше изменение подвижности макромолекул за время деструкции, тем эффективнее стабилизатор. Так, наименьшее изменение $\lg(T_{2a}/T_{2a}^0)$ в интервале от τ_{\max} до 180 мин. наблюдается для образца ПВХ, стабилизированного олигомером ДЭПФК. Это подтверждается данными по дегидрохлорированию.

Таким образом, по времени ядерной спин-спиновой релаксации можно изучать кинетику термодеструкции в полимерах и оценивать эффективность действия различных стабилизаторов.

Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
9 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Кадиевский, В. М. Чернов, А. Ш. Агишев, В. Д. Федотов, Сб. Некоторые вопросы физики жидкостей, Казань, вып. 5, 1974, стр. 73.
2. S. Meiboom, D. Gill, Rev. Scient. Instrum., 29, 688, 1958.
3. E. L. Hahn, Phys. Rev., 80, 580, 1950.
4. D. W. McCall, D. R. Falkone, Trans. Faraday Soc., 66, 262, 1970.
5. А. И. Маклаков, Докторская диссертация, Казань, КГУ, 1971.
6. В. В. Куренев, Кандидатская диссертация, Казань, КГУ, 1971.
7. Kihira Yasuharu, Matsusaka Kikuo, Marikami Sciro, Polymer, 16, 265, 1975; Экспресс-информация, «СВМ», 1975, № 31.

УДК 541.64:532.72

ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИИ ДВУХАТОМНЫХ И ЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛ В ПОЛИМЕРАХ

Брудев А.С., Николаев Н.И.

Исследования по селективности газопроницаемости полимерных мембран показали, что диффузия в них низкомолекулярных веществ существенным образом зависит от характера взаимодействия диффундирующих молекул с макромолекулами полимера [1, 2]. При диффузии многоатомных молекул это взаимодействие несферично и его свойства во многом определяют степень селективности массопереноса через мембрану.

Благодаря несферичному характеру молекулярного поля сил для молекулы, находящейся в произвольной ячейке полимерной матрицы, существует направление наиболее вероятного скачка. Для двухатомной линейной молекулы это направление совпадает с ее осью. Из-за корреляции между направлением скачка и ориентацией оси молекулы возникает корреляция между диффузионными скачками.

Характер этой корреляции можно учесть, воспользовавшись методами, применяемыми в статистической механике макромолекул для расчета их статистических размеров [3]. Тогда формула для коэффициента диффузии принимает вид

$$D = \frac{1}{6} \langle R^2 \rangle = \frac{1}{6} Z^{-1} \int d\{\vec{\delta}\} R^2 \exp[-E_{\vec{\delta}}/kT] \quad (1)$$
$$Z = \int d\{\vec{\delta}\} \exp[-E_{\vec{\delta}}/kT],$$

где $E_{\vec{\delta}}$ — конфигурационная энергия для последовательности диффузионных скачков в единицу времени. Поскольку характерное время пребыва-