

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
В ПЛАСТИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИВИНИЛФТОРИДЕ МЕТОДАМИ
РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ТЕРМОМЕХАНИКИ**

***Гафуров А.Х., Мухиддинов Б.Ф., Асамов М.К.,
Никольский В.Г., Филиппов В.В.***

Одним из основных недостатков поливинилфторида (ПВФ) являются трудности, возникающие при его переработке, так как плавление ПВФ при нагревании сопровождается частичным разложением. В связи с этим понижение температуры плавления $T_{пл}$ ПВФ методом пластификации — практически важная задача, решение которой одновременно позволяет увеличить морозостойкость и уменьшить хрупкость полимера. Литературные данные, касающиеся пластификации ПВФ, в основном ограничиваются работами [1, 2].

Данная работа посвящена изучению молекулярной подвижности в пластифицированном ПВФ методами радиотермолюминесценции (РТЛ) и термомеханики, которые нашли широкое использование для исследования структурных переходов в полимерах.

ПВФ синтезировали водносусpenзионной полимеризацией винилфторида в присутствии дизопропилпероксидикарбоната при 303 К. ММ, определенная по характеристической вязкости в растворе в ДМФ при 363 К, согласно формуле, приведенной в работе [3], составляла $4,74 \cdot 10^5$. В качестве пластификатора использовали динонилфталат (ДНФ) квалификации ч. Для получения пластифицированных образцов навеску ДНФ растворяли в четыреххлористом углероде, затем перемешивали с порошком ПВФ и оставляли на 4 ч для набухания полимера. Четыреххлористый углерод удаляли выдержкой образцов в вакуум-сушильном шкафу до постоянного веса.

Для получения кривых РТЛ пленки толщиной 200 мкм готовили прессованием полимера при 464 К. Затем их помещали в кюветы, вакуумировали при остаточном давлении 1 Па и облучали при 77 К до дозы 10 кГр. Кювету с облученной пленкой разогревали со скоростью 20 град/мин в термолюминографе ТЛГ-69М [4], регистрируя при этом свечение образца.

Термомеханические испытания образцов проводили на приборе УИП-70М. Скорость нагревания составляла 3 град/мин. Образцы готовили в виде таблеток прессованием порошка при комнатной температуре и давлении 10^7 Па.

На рисунке приведены кривые выsvечивания РТЛ исходного и пластифицированных образцов ПВФ. В интервале 77–373 К на кривых наблюдается два максимума: четко выраженный максимум в интервале 110–140 К и более слабый — в интервале 300–350 К.

В низкотемпературной области с увеличением содержания ДНФ интенсивность свечения образцов возрастает. Возможно, это обусловлено тем, что введение в ПВФ пластификатора, содержащего ароматические фрагменты, увеличивает вероятность излучательной дезактивации образующихся возбужденных состояний. Хорошо известно, например [5], что в

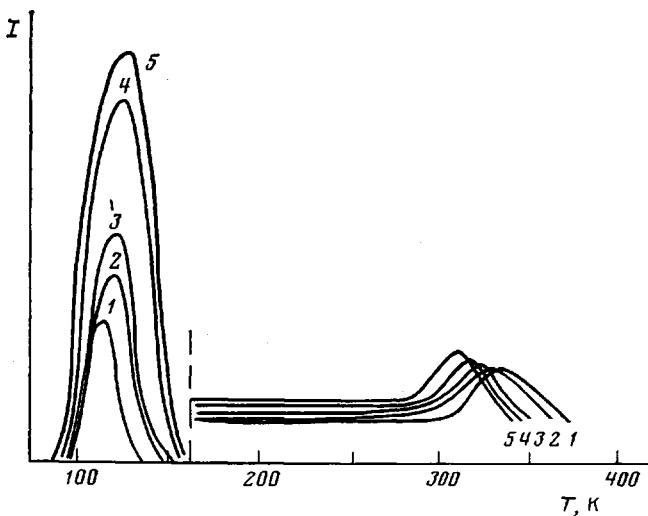
Влияние концентрации ДНФ на T_c и $T_{пл}$ ПВФ

Концентрация ДНФ, вес. %	T_c^* , К	$T_{пл}$, К
Исходный ПВФ	329/317	479
5,0	323/309	475
10,0	321/302	470
20,0	318/296	464
30,0	312/288	460

* В числителе — T_c , определенная по данным РТЛ, в знаменателе — по термомеханическим данным.

присутствии ароматических примесей в полиолефинах и других полимеров вырастает интенсивность РТЛ, особенно в низкотемпературной области.

Введение пластификатора сопровождается некоторым смещением низкотемпературного максимума РТЛ исследованных образцов в сторону высоких температур. Так, максимум РТЛ непластифицированного ПВФ наблюдается при 115 К, а максимум образца, содержащего 20 вес.% ДНФ — при 123 К. Отметим в этой связи, что хранение облученного образца при 77 К сопровождается рекомбинацией части стабилизированных зарядов. При этом уменьшается запасенная в образце светосумма: «выгорает» начальный участок кривой высвечивания [6]. У целого ряда органических



Кривые высвечивания РТЛ исходного (1) и пластифицированных образцов (2–5) ПВФ. Содержание ДНФ в полимере 5,0 (2), 10,0 (3), 20,0 (4) и 30,0 вес.% (5)

веществ именно это обстоятельство определяет появление на кривой РТЛ низкотемпературного максимума, его положение и форму. Можно предположить, что смещение низкотемпературного максимума, обнаруженное у пластифицированных образцов ПВФ, вызвано более интенсивной рекомбинацией зарядов в таких образцах уже при 77 К и соответственно более сильным снижением запасенной светосуммы.

Свечение исследованных образцов в интервале 300–350 К обусловлено рекомбинацией зарядов, освободившихся в результате кооперативного сегментального движения (β -релаксации) макромолекул ПВФ. Эффект пластификации ПВФ в результате введения ДНФ оценивали по уменьшению температуры стеклования T_c полимера, которую определяли по положению вершины соответствующего максимума РТЛ (таблица).

Следует отметить, что T_c ПВФ, определенная методом РТЛ, оказалась на $\sim 12^\circ$ выше по сравнению с данными, полученными термомеханическим методом [1, 7, 8]. По-видимому, это связано с более высокой скоростью нагревания при получении кривых высвечивания РТЛ [9].

Как упоминалось выше, плавление ПВФ сопровождается частичным разложением макромолекул. Из таблицы видно, что введение ДНФ приводит к уменьшению $T_{\text{пл}}$ ПВФ (определенной термомеханическим методом) и тем самым снижает температуру, необходимую для переработки полимера. Поэтому переработку пластифицированного ПВФ можно осуществлять в так называемой области «квазитечести» [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ибрагимова З., Юльчибаев А. А., Зеленев Ю. В., Усманов Х. У. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 8, с. 1831.
2. Глазер Е. А., Волков Т. И., Яковлев А. Д., Мулин Ю. А. Ж. прикл. химии, 1981, т. 54, № 4, с. 963.
3. Wallach M. L., Kawayama M. A. J. Polymer Sci. A-I, 1964, v. 4, p. 2667.
4. Никольский В. Г., Миронов Н. А. Заводск. лаб., 1973, т. 39, № 10, с. 1272.
5. Леднев И. К., Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, № 6, с. 1272.
6. Никольский В. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1966. 164 с.
7. Усманов Х. У., Юльчибаев А. А., Гафуров А. Х. Докл. АН УзССР, 1972, № 8, с. 41.
8. Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бойера Р., М.: Мир, 1968, с. 14.
9. Радиационная химия макромолекул/Под ред. Доула М., М.: Атомиздат, 1978, с. 185.
10. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982, с. 86.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
6.VI.1983

УДК 541.64:66.081

УСТОЙЧИВОСТЬ И СТАБИЛИЗАЦИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ДОБАВОК В ПОЛИОЛЕФИНАХ

Назаров В. Г., Манин В. Н., Беляков В. Е.

Как известно, полимерные материалы в подавляющем большинстве случаев содержат широкий набор низкомолекулярных добавок (НМД), улучшающих различные свойства и повышающих их устойчивость к внешним воздействиям. Однако вводимые в полиолефины добавки — антиоксиданты, стабилизаторы, антистатики, красители и т. п. с течением времени мигрируют к поверхности, испаряются или смываются с нее и многие важнейшие свойства изделий при этом резко ухудшаются.

Подходы к решению этой проблемы заключаются главным образом в изменении химического состава и структуры самой низкомолекулярной добавки с целью уменьшения ее подвижности в полимерной матрице и в получении полимера с более плотной упаковкой макромолекул.

В работе [1] предложена модель, позволяющая рассчитывать потерю полимерами низкомолекулярных добавок, базирующаяся на учете трех параметров: равновесной растворимости, коэффициента диффузии добавки в полимере и скорости улетучивания чистой добавки. Однако авторами работы [2] показано, что с определенными допущениями модель может быть использована лишь для ограниченного класса добавок.

Ранее было установлено [3–5], что коэффициенты проницаемости и диффузии неполярных и слабополярных низкомолекулярных веществ в пленках из ПЭ значительно снижаются при поверхностной обработке последних газообразным фтором и серным ангидридом в смеси с инертными растворителями. Представляло интерес попытаться решить обратную задачу — стабилизировать включенную в объем образца из полиолефина низкомолекулярную добавку путем его поверхностной химической модификации фтором и серным ангидридом.

Образцы ПЭ низкой плотности (ПЭНП) марки 16802-070 в виде пластин толщиной 2 мм выдерживали в жидкостях при 20° до равновесной степени набухания. Затем извлекали из жидкости, удаляли избыток ее с поверхности и обрабатывали фтором и серным ангидридом по методикам [4, 5]. Максимальный привес образцов за счет поверхностной модификации не превышал 0,2% от количества наименее