

ЛИТЕРАТУРА

1. Малюкова Е. Б., Егоров В. В., Зубов В. П., Грицкова И. А., Праведников А. Н., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, № 2, с. 375.
2. Pat 4081419 (USA).— Printed in Official Gazette of USA, 1978, v. 968, № 4, p. 1472.
3. Pat. 4246387 (USA).— Printed in Official Gazette of USA, 1981, v. 1002, № 3, p. 1213.
4. Путилова И. Н. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. М.: Высш. шк., 1961.
5. Орлов Ю. Н., Егоров В. В., Симакова Г. А., Грицкова И. А., Зубов В. П. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 2.
6. Орлов Ю. Н., Егоров В. В., Зубов В. П., Грицкова И. А., Праведников А. Н. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М., Деп. № 7777-84.— Опубл. в библ. указ. «Депонированные рукописи», 1985, № 3.
7. Езриелев А. И., Брохина Е. Л., Роскин Е. С. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 7, с. 1670.
8. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971, с. 161.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
5.II.1985

Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

УДК 541.64:543,422.23

ИЗУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМ МОДИФИКАТОРОМ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯМР

Ланцов В. М., Абдрахманова Л. А., Дериновский В. С.,
Задонцев Б. Г., Ярошевский С. А., Хозин В. Г.,
Гарипов Н. Г., Кустовская Л. И.

Изучение систем ПВХ — реакционноспособный модификатор представляет важную научную и практическую задачу. Ценность таких систем обусловлена возможностью целенаправленного регулирования свойств композиционных материалов за счет отверждения реакционноспособного компонента в полимерной матрице. Несмотря на ряд исследований в этой области [1–5], информация о динамическом состоянии компонентов таких систем крайне ограничена. В связи с этим цель данной работы — анализ изменений кинетических свойств молекул в композиции ПВХ — реакционноспособный модификатор.

Исследовали суспензионный ПВХ марки С-70 (плотность 1393 кг/м³, содержание хлора 56,8%) и фурфуролацетоновый мономер (ФА), представляющий собой смесьmonoфурфурилidenacetona и difurfurylicideneacetona в соотношении 0,8 : 0,2, а также композиции на их основе. ФА имеет плотность 1090 кг/м³, содержание свободного фурфуrola 2%.

Исследование проведено на лабораторном импульсном ЯМР-релаксометре (частота 17 МГц) на протонах в интервале температур 20–150°. Образцы готовили смешением компонентов при 60° в течение 25 мин за 24 ч до измерений. Перед каждым измерением они термостатировались в датчике прибора в течение 25 мин. Температурный интервал между измерениями 15–20°. Кривые затухания поперечной намагниченности (КЗПН) регистрировали по спаду свободной индукции или по методике Карра — Парселла — Мейбума — Джила.

Вид КЗПН в исходном полимере при температуре <90° свидетельствует о гауссовой форме линии ЯМР-поглощения и описывается единственным временем поперечной релаксации T_2 , обозначенным T_{2c}^0 . При 95–

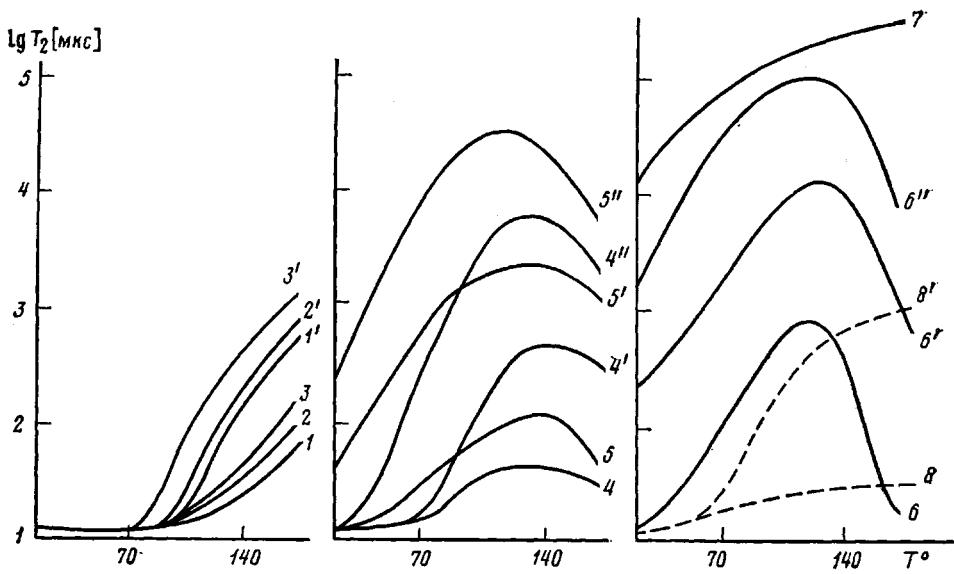


Рис. 1

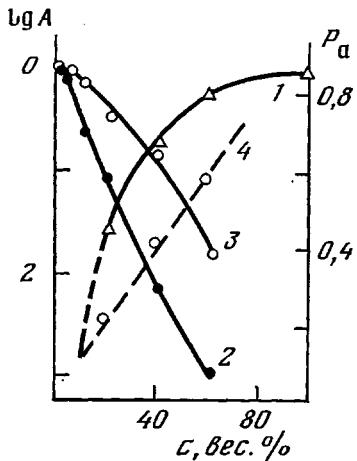


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости T_{2a} ($4''-6''$), T_{2b} ($1'-8'$) и T_{2c} ($1-6$, 8) в композициях ПВХ, содержащих 0 (1 , $1'$); 5 (2 , $2'$); 10 (3 , $3'$); 20 (4 , $4'$, $4''$), 40 (5 , $5'$, $5''$), 60 (6 , $6'$, $6''$) и 100 (7) вес. % мономера ФА. 8 , $8'$ — T_2 в мономере ФА, отверженном газообразным HCl

Рис. 2. Концентрационные зависимости логарифмов (T_{2a}^0/T_{2a}) (1), (T_{2b}/T_{2a}^0) (2), (T_{2c}/T_{2c}^0) (3) ($\lg A$) и расчетной населенности P_a (4) в композициях ПВХ — мономер ФА (экспериментальные точки)

100° их вид усложняется, а при температуре $\geq 120^\circ$ они представляют собой сумму двух экспонент с временами T_{2a}^0 и T_{2c}^0 . Справедливость разделения КЗПН, в котором учитывалось 95% намагниченности, на компоненты с разными T_2 для ПВХ обоснована в работах [6, 7]. Результаты разделения во всем интервале температур согласуются с данными работ [6–8] и свидетельствуют о существенной неоднородности кинетических свойств макроцепей. Природа этой неоднородности не ясна. Она не может быть связана с частичной кристалличностью, доля которой в ПВХ порядка 0,07, в то время как доля протонов P в выделенных компонентах при $160-175^\circ$ практически одинакова. Поскольку в работах [6, 7] обнаружено, что пластификатор типа диизоцидилфталата не влияет на подвижность одной из выделенных полимерных компонент, логично предположить, что неоднородность кинетических свойств связана со структурной гетерогенностью. Полагается [6, 7], что она обусловлена различием в тактичности макроцепей. Выделенные в полимере две группы протонов с разной подвижностью в дальнейшем будем условно называть «фазами». На рис. 1 (кривые 1 , $1'$) приведены

температурные зависимости T_{2b}^0 и T_{2c}^0 для исходного ПВХ. Видно, что они возрастают при различных температурах, характеризуя различие в активации сегментальной подвижности в разных фазах.

В мономере ФА вид КЭПН во всей области температур является экспоненциальным и характеризуется единственным временем T_{2a} (рис. 1, кривая 7). В композиционных образцах КЭПН в общем случае оказались трехкомпонентными и описываются (рис. 1) временами T_{2a} , T_{2b} , T_{2c} , с соответствующими значениями долей протонов P_a , P_b , P_c . Причем, $\sum_i P_i = 1$. Лишь при концентрации модификатора $c < 10$ вес.% длинная

компоненты с временем T_{2a} не обнаруживается. Из анализа кривых на рис. 1 следует, что с увеличением концентрации $T_{2a} \rightarrow T_{2a}^0$. В то же время величина P_a практически совпадает с долей протонов модификатора, вычисленной из концентрационного соотношения (рис. 2, кривая 4). Поэтому T_{2a} можно считать ответственным за релаксацию молекул модификатора, а T_{2b} и T_{2c} – полимера. Отсутствие T_{2a} при $c \leq 10$ вес.%, по-видимому, обусловлено столь сильной заторможенностью молекул ФА, что отличить их релаксацию от полимерной не представляется возможным, тем более что вклад протонов молекул ФА при $P \leq 0,05$ находится за пределами точности измерения.

Известно [9, 10], что в композициях полимер – пластификатор величина $\lg(T_{2a}/T_{2a}^0)$ характеризует ограниченность движений молекул пластификатора в результате их взаимодействия с полимерной матрицей. Сравнение концентрационной зависимости этого параметра (рис. 2, кривая 1) для данных систем с аналогичными кривыми для композиций ПВХ с фталатами [9] свидетельствует о том, что ФА влияет на кинетические свойства полимерной матрицы аналогичным образом. Заметим, что критическая температура растворения ПВХ в мономере ФА $\sim 90^\circ$, т. е. значительно меньше, чем для ПВХ в диоктилфталате. Параметр $\lg(T_2/T_2^0)$ можно использовать и для оценки влияния данного модификатора на изменение подвижности макроцепей в различных фазах. Концентрационные зависимости этих параметров даны на рис. 2 (кривые 2, 3). Видно, что в отличие от систем ПВХ с дизодецилфталатом [6, 7] мономер ФА приводит к увеличению подвижности в обеих фазах полимера. Вероятно, данное низкомолекулярное вещество в большей степени способно разрушать физические связи между макроцепями. Этот факт представляет интерес, давая основание полагать, что молекулы ФА распределяются в ПВХ относительно равномерно и после отверждения такой композиции возможно получение материала с относительно однородными свойствами.

Из рис. 1 видно, что по крайней мере до температуры $\leq 100^\circ$, величины T_2 монотонно возрастают, свидетельствуя о росте молекулярной подвижности в образце. Однако при температуре выше 110° и $c \geq 20$ вес.% этот рост сменяется уменьшением значений T_2 , возможно, из-за отверждения мономера ФА под действием HCl [11]. С целью проверки этого мнения через ФА в течение 180 мин пропускали газообразный HCl, выделявшийся из образца ПВХ при 175° . Результаты измерений T_2 при различных температурах в обработанном таким образом мономере ФА приведены на рис. 1 (кривые 8, 8'). Значения T_2 и вид их температурных зависимостей оказывается характерным для сшитых систем [12] и свидетельствует о прошедшем в образце отверждении. Отметим, что изучение кинетики отверждения свидетельствует о каталитическом действии HCl. Наличие двух времен T_{2b} и T_{2c} , вероятно, связано с наличием двух типов сетчатых структур с разной степенью спшивания [13]. Таким образом, приведенные результаты (рис. 1) позволяют считать наблюдающуюся выше 110° в композитах укорочение времен T_2 результатом отверждения ФА под влиянием элиминирующего из ПВХ HCl.

Приведенные на рис. 1 кривые свидетельствуют о том, что ограничение роста T_2 с увеличением температуры происходит (в данных условиях эксперимента) лишь при $c \geq 20$ вес. % и во всех трех выделенных фазах, причем значения T_{2b} и T_{2c} в результате отверждения могут быть меньше, чем T^0_{2b} и T^0_{2c} (рис. 1, кривые 1, 1'). На основании данных фактов можно предположить, что при $c < 20$ вес. % химические реакции между молекулами реакционноспособного модификатора маловероятны. По-видимому, при таких его дозировках вероятность взаимодействия молекул модификатора друг с другом ограничена скоростью их диффузии в полимерной матрице. При $c \geq 20$ вес. % этот фактор, очевидно, уже не ограничивает скорость химических реакций. Возможно, при $c \geq 20$ вес. % меняется характер распределения модификатора в полимере.

Из укорочения времен T_{2b} и T_{2c} следует, что процесс отверждения ограничивает не только подвижность молекул модификатора, но и полимера. Если бы это ограничение не было связано с образованием сетчатых структур, включающих в себя цепи ПВХ, то они образовали бы диспергированные в матрице включения, играющие роль наполнителя. В этом случае значения T_{2b} и T_{2c} уменьшились бы до величин T^0_{2b} и T^0_{2c} , характерных для исходного ПВХ при данной температуре. Однако в ряде образцов T_{2b} и T_{2c} оказались меньше T^0_{2b} и T^0_{2c} . Более того, если режим отверждения провести при 175° в течение 330 мин, то значение T_2 в образце становится единственным и достигает при $c \approx 30$ вес. % ФА величины $\sim 2,6 \cdot 10^{-5}$ с. При такой же экспозиции в исходном ПВХ сохраняется неоднородность кинетических свойств, а подвижность цепей остается достаточно высокой и характеризуется временами $T^0_{2b} \approx 5 \cdot 10^{-4}$ и $T^0_{2c} \approx 7 \cdot 10^{-5}$ с [14].

Можно полагать, что указанное сильное ограничение подвижности полимерных цепей обусловлено их иммобилизацией в сетчатой структуре или сочетанием этого фактора с ускорением образования полиеновых структур, в которых вращательные моды движения запрещены.

Таким образом, на основе данных о поперечной магнитной релаксации получена информация об изменении динамического состояния молекул компонентов в системе ПВХ — реакционноспособный модификатор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Межиковский С. М. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1976, т. 21, № 5, с. 531.
2. Задонцев Б. Г., Ярошевский С. А., Межиковский С. М., Бродская З. М., Соловьевич Л. И., Чалых А. Е., Котова А. В., Нечаев Г. В. Пласт. массы, 1984, № 5, с. 9.
3. Муратова Л. Н., Акутин М. С., Ильин С. Н. Пласт. массы, 1983, № 10, с. 11.
4. Липатова Т. Э. Катализическая полимеризация олигомеров и формование полимерных сеток. Киев: Наук. думка, 1974, с. 205.
5. Davis D. D., Slichter W. P. Macromolecules, 1973, v. 6, № 5, p. 728.
6. Douglas D. E. Amer. Chem. Soc. Polymer. Preprints, 1979, v. 20, p. 251.
7. McBrearty J. Faraday Discuss. Chem. Soc., 1979, v. 68, № 6, p. 78.
8. McCall D. W., Falcone D. R. Trans. Faraday Soc., 1970, v. 66, № 2, p. 262.
9. Ченборисова Л. Я., Ионкин В. С., Маклаков А. И., Воскресенский В. А. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 10, с. 1810.
10. Маклаков А. И., Дериновский В. С. Успехи химии, 1979, т. 48, № 4, с. 749.
11. Маматов Ю. М. Фурановые смолы. М.: ОНТИЭИмикробиопром, 1974, с. 98.

12. Готлиб Ю. Я., Лифшиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский Н. С., Баланина И. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2299.
13. Смирнов Ю. Н., Комаров Б. А., Закиров И. Н., Дериновский В. С., Штейнберг В. Г., Ланцов В. М., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 9, с. 665.
14. Ланцов В. М., Абдракхманова Л. А., Кустовская Л. И., Фролов В. Ф., Дериновский В. С., Закиров И. Н., Тросман Г. М., Бирюков В. П., Малышева Л. А. Рукопись деп. в НИИТЭХИМ. М., Деп. № 73ХП-Д84.- Опубл. в библ. указ. ВИНИТИ «Депонированные рукописи», 1984, № 5, с. 115.

Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
27.II.1985