

УДК 541.64:539 (3+199)

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ

Тюрина В. А., Маклаков А. И.

Показано, что одноосная деформация образцов поливинилхлорида, пластифицированного дигидрофталатом, тормозит молекулярную подвижность пластификатора, смещающая спектр времен корреляции в сторону больших значений и искажая его форму. Появления заметной анизотропии движения молекул дигидрофталата не обнаружено. Поведение параметров ядерной релаксации полимера при его деформации объясняется на основе представлений о существовании в пластифицированном поливинилхлориде пространственной сетки.

Полезную информацию о структуре и свойствах систем ПВХ – пластификатор дает метод ЯМР, позволяющий судить о совместимости пластификаторов с ПВХ, их эффективности и формах молекулярного движения [1]. Однако несмотря на интенсивные исследования в этой области, влияние деформации пластифицированного ПВХ на параметры молекулярной подвижности пластификатора изучено слабо [2].

В связи с этим, цель настоящей работы – изучение молекулярной подвижности дигидрофталата (ДБФ) в условиях одноосной деформации растяжения образцов ПВХ, содержащих ДБФ, при различных температурах.

Исследовали ПВХ марки С-70, пластифицированный ДБФ (х.ч.). Весовая концентрация пластификатора ω_1 в образцах составляла 18,36 и 58% (образцы 1, 2 и 3 соответственно). Образцы получали вальцеванием на лабораторных вальцах при $160 \pm 5^\circ$ (образец 1), $150 \pm 5^\circ$ (образец 2), $140 \pm 5^\circ$ (образец 3). Остальные условия изготовления и термостабилизирующие добавки те же, что и в работе [3]. Полоски материала размером $40 \times 5 \times 0,5$ мм, уложенные в пачку, закрепляли в растягивающем устройстве, которое затем помещали в датчик ЯМР, где и производили одноосную вытяжку. Максимальная степень вытяжки $\lambda = l/l_0 = 3$, где l и l_0 – длина деформированного и недеформированного образца соответственно. Точность регистрации деформации 5%. Перед началом измерений образцы выдерживали при 100° в течение 2 ч [4]. Каждое новое значение величины деформации устанавливали при 80° с последующей двухчасовой выдержкой перед началом новых измерений.

Времена ядерной магнитной поперечной релаксации T_2 измеряли на импульсном ЯМР-релаксометре с резонансной частотой 31 МГц [5]. T_2 определяли либо по спаду свободной индукции (ССИ) при $T_2 < 500$ мкс, либо методом Карра – Парселла – Мейбума – Гилла при $T_2 > 500$ мкс с интервалами между π-импульсами 200 мкс при 20, 40, 60 и 80° .

ССИ и сгибающие спиновых эхо $A(t)$ – сложные и в указанном интервале температур в общем случае могут быть аппроксимированы суммой кривых

$$A(t) = A_{0a} \exp\left(-\frac{t}{T_{2a}}\right) + A_{0b} \exp\left(-\frac{t}{T_{2b}}\right) + A_{0c} f(t), \quad (1)$$

где T_{2a} – наиболее длинное время поперечной релаксации, T_{2b} – промежуточное и $f(t)$ – спадающая функция времени, обычно отличающаяся от экспоненты. Эту функцию характеризовали эффективным временем поперечной релаксации T_{2c} , в течение которого значение данной функции уменьшалось в e раз, причем $T_{2a} > T_{2b} > T_{2c}$. Доля протонов с временем T_{2i} определяли как $P_i = A_{0i}/(A_{0a} + A_{0b} + A_{0c})$, где $i = a, b, c$. В интервале температур, указанном выше, $A(t)$ чистого ДБФ описывается первым слагаемым выражения (1).

У недеформированного образца 1 при $\sim 80^\circ$ и выше, образца 2 при $\sim 60^\circ$ и образца 3 при $\sim 40^\circ$ наблюдаемая величина P_a хорошо совпадает с долей протонов P_a^r , рассчитанной из состава систем, т. е. для каждой из исследуемых систем можно ввести некоторую характеристическую температуру T^* , начиная с которой $P_a/P_a^r = 1$ [6]. Равенство $P_a = P_a^r$ при $T > T^*$, позволяет предположить, что временем

T_{2a} характеризуются протоны молекул пластификатора. Именно для этой области температур в основном и будут проводиться все дальнейшие рассуждения.

Две другие компоненты в уравнении (1), по-видимому, обусловлены протонами ПВХ. В работах [3, 7, 8] показано наличие в пластифицированном ПВХ пространственной сетки, узлами которой являются локально упорядоченные области с сильным межмолекулярным взаимодействием полярных групп полимера. Роль таких областей могут играть как кристаллиты, определяемые рентгеноструктурным методом, так и плотноупакованные области полимера, которые определяются по доле малоподвижных протонов (с временем корреляции $\tau_c > 10^{-4}$ с) методом ЯМР [8]. Поэтому можно предположить, что вклад с эффективным временем T_{2c} дают протоны, принадлежащие участкам макромолекул, находящихся в кристаллитах и плотноупакованных областях. В компоненту же с промежуточным временем релаксации T_{2b} дают вклад протоны участков макромолекул с развитым сегментальным движением, находящихся между узлами.

На рис. 1 показана зависимость T_{2a} от степени вытяжки образца 2 при 80° (кривая 1). Видно, что с ростом λ величина T_{2a} монотонно уменьшается. Здесь же представлены зависимости $T_{2b}(\lambda)$ (кривая 2) и $T_{2c}(\lambda)$ (кривая 3) при 80° для этого же образца. Видно, что $T_{2b}(\lambda)$ при $\lambda \approx 2,4$ обнаруживает слабый минимум. Кривая 3 не обнаруживает экстремумов и показывает, что при λ от 1,6 до 2,4 значение T_{2c} практически не зависит от λ .

В процессе измерений было обнаружено заметное выпотевание пластификатора, который удалялся потоком теплоносителя. Известно [6], что скорость релаксации протонов молекул пластификатора сильно зависит от его концентрации в образце. С целью количественного определения эффекта выпотевания пластификатора было проведено взвешивание образцов в условиях, подобных условиям ЯМР эксперимента. Было обнаружено, что концентрация пластификатора в образцах плавно уменьшается с ростом деформации (рис. 2).

Для определения величины вклада эффекта выпотевания пластификатора в изменение скорости релаксации была получена концентрационная зависимость времени релаксации T_{2a} (рис. 3).

Деформация образца и выпотевание пластификатора – два различных физических процесса, приводящих к уменьшению молекулярной подвижности пластификатора. Если предположить, что эти процессы аддитивны, изменение вероятности ΔW процессов, ответственных за релаксацию по перечной ядерной намагниченности, можно записать в виде суммы изменений вероятностей этих процессов, вызванных деформацией образца ΔW_d и уменьшением концентрации пластификатора ΔW_c

$$\Delta W = \Delta W_d + \Delta W_c$$

Отсюда

$$\Delta \left(\frac{1}{T_{2a}} \right) = \Delta \left(\frac{1}{T_{2a}^d} \right) + \Delta \left(\frac{1}{T_{2a}^c} \right),$$

где $\Delta(1/T_{2a})$ – наблюдаемое изменение скорости релаксации, $\Delta(1/T_{2a}^d)$ – изменение скорости релаксации, вызванное деформацией образца, и $\Delta(1/T_{2a}^c)$ – изменение скорости релаксации, обусловленное уменьшением концентрации пластификатора. Используя графики рис. 2 и 3, можно получить вклад каждого эффекта в скорость релаксации. На рис. 1 (кривая 4) показана полученная таким образом зависимость $T_{2a}^d(\lambda)$ образца 2. Видно, что увеличение степени вытяжки приводит к уменьшению времени релаксации.

Кривые 5–7 на рис. 1 описывают зависимость населенностей компонент релаксационного затухания образца 2 от степени вытяжки при 80° . Наблюдаемые значения P_a плавно уменьшаются с увеличением λ , а величины P_b и P_c обнаруживают слабые экстремумы. Кривая 8 на этом же рисунке представляет зависимость расчетной населенности P_a^r от λ , которая обусловлена уменьшением концентрации пластификатора (рис. 2). Значения P_b и P_c тоже зависят от концентрации пластификатора, поэтому они содержат информацию об изменениях структуры образца, вызванных как изменением концентрации ДБФ, так и вытяжкой образца.

При увеличении степени вытяжки ($\lambda \leq 1,6$), по-видимому, происходит

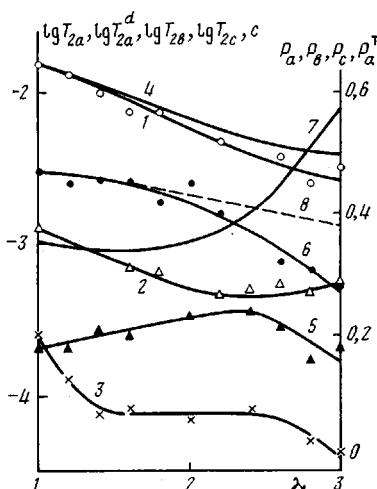


Рис. 1

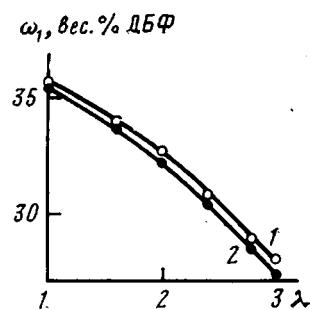


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость времени релаксации T_{2a} (1), T_{2b} (2), T_{2c} (3), T_{2a}^d (4) и населенности P_b (5), P_a (6), P_c (7), P_a^T (8) от степени вытяжки образца 2 при 80°

Рис. 2. Зависимость концентрации пластификатора в образце 2 от степени вытяжки при 20° (1) и 80° (2)

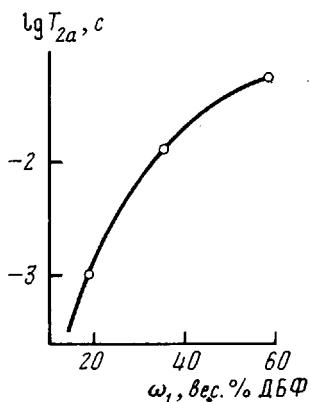


Рис. 3

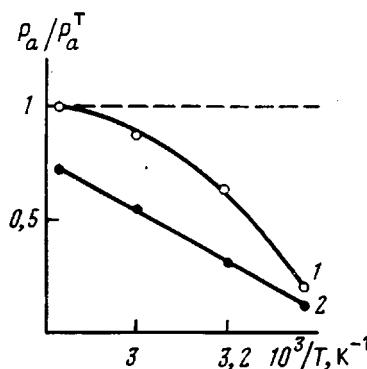


Рис. 4

Рис. 3. Концентрационная зависимость T_{2a} системы ПВХ+ДБФ при 80°

Рис. 4. Температурная зависимость отношения P_a/P_a^T для недеформированного (1) и вытянутого в 3 раза образца 2 (2)

разрушение непрочных узлов сетки, вследствие чего протоны, принадлежащие макромолекулам в разрушающихся узлах, начинают давать вклад в T_{2b} , о чем свидетельствует небольшое уменьшение значений P_c и рост P_b . Поскольку узлами сетки являются как кристаллиты, так и плотноупакованные области, можно предполагать, что в образце существует распределение данных узлов по плотности. Поэтому молекулярное движение в них должно также характеризоваться спектром времен корреляции. Разрушение непрочных узлов сетки смещает этот спектр в область больших значений, что подтверждается уменьшением T_{2c} . При $\lambda \geq 2,4$, вероятно, начинается уплотнение некристаллических узлов, что в дальнейшем уменьшает значения T_{2c} . Вместе с тем нельзя полностью исключать возможность некоторого увеличения степени кристалличности образца.

Поскольку участки макромолекул между узлами распределены по длине, при вытяжке образца сегментальная подвижность затормаживается в первую очередь у наиболее коротких участков. При $\lambda \geq 2,2$ под-

вижность этих участков становится очень мала, и их протоны начинают давать вклад в T_{2a} , вызывая уменьшение величин P_a .

Деформация полимерной матрицы, видимо, по разному уменьшает подвижность различных молекул пластификатора. Поэтому можно предположить, что с увеличением λ подвижность отдельных молекул ДБФ становится сравнимой с подвижностью полимерной матрицы, и их протоны перестают давать вклад в T_{2a}^d . Об этом свидетельствует поведение населенности медленнозатухающей компоненты (рис. 1, кривая 7), которая при $\lambda \geq 1.8$ начинает заметно отклоняться от расчетной P_a^r (кривая 8).

При вытяжке образца происходит определенная ориентация структурных элементов системы, что должно приводить к появлению анизотропии движения тех молекул пластификатора, которые наиболее часто и сравнительно на продолжительное время вступают в контакт с полимерной матрицей. Поэтому анизотропия движения малых молекул в деформированной матрице полимера может в достаточной степени проявиться лишь при очень малом их содержании. Например, анизотропия движения очень незначительной части молекул растворителей C_6F_6 и $n-C_{16}H_{34}$, введенных в небольших количествах (1,5–3 вес. %) в цис-полиизопрен, была обнаружена при его вытяжке [2]. Системы, исследуемые в настоящей работе, характеризуются довольно большим содержанием пластификатора. Поэтому если у небольшой части молекул ДБФ, имеющих контакт с полимерной матрицей, и появляется анизотропия движения, она не может вызвать какого-либо заметного изменения формы медленнозатухающей компоненты, определяющейся подавляющим количеством изотропно-двигущихся молекул. Это предположение подтверждается экспериментом, который показывает полное отсутствие зависимости формы медленнозатухающей компоненты любой из исследуемых систем от деформации. Поэтому можно полагать, что уменьшение времени релаксации T_{2a}^d при увеличении степени вытяжки, по-видимому, в основном обусловлено уменьшением изотропной молекулярной подвижности ДБФ.

В работе [6] было показано, что движение молекул ДБФ в недеформированной матрице ПВХ заторможено, причем в силу разной заторможенности возникает спектр времен корреляции, с хорошей точностью описываемой логарифмически нормальным распределением с шириной, пропорциональной концентрации пластификатора. Уменьшение молекулярной подвижности при вытяжке образца свидетельствует о смещении этого спектра в сторону больших значений времен корреляции. Однако деформация приводит не только к смещению спектра, но и к изменению его вида. Это видно из рис. 4, на котором показана зависимость отношения наблюдаемой населенности P_a к расчетной P_a^r от температуры для недеформированного (кривая 1) и вытянутого в 3 раза (кривая 2) образцов системы ПВХ+36 вес. % ДБФ. Видно, что вытяжка образца изменяет вид зависимости отношения P_a/P_a^r от температуры, а следовательно и функцию распределения времен корреляции.

Зависимость $T_{2a}^d(\lambda)$ у образца 3 мало отличается от линейной, но она более выражена, чем у образца 2. При $\lambda \approx 2T_{2a}^d$ уменьшается почти на порядок по сравнению с T_{2a}^d недеформированного образца. Зависимость $T_{2a}^d(\lambda)$ образца 1 сложнее. При 80° кривая имеет экстремумы, но с понижением температуры зависимость T_{2a}^d от λ упрощается и при 20° пропадает совсем.

Таким образом, одноосная вытяжка ($\lambda \leq 3$) образцов ПВХ и пластифицированного ДБФ с весовыми концентрациями 18, 36 и 58 %, в общем случае приводит к уменьшению интенсивности молекулярного движения пластификатора, искажая спектр времен корреляции и смешая его в сторону больших значений. Появление заметной анизотропии движения молекул ДБФ не происходит. Зависимость параметров релаксации по-перечной ядерной намагниченности, характеризующих молекулярную подвижность полимера, от степени вытяжки объясняется на основе представлений о существовании в пластифицированном ПВХ пространственной сетки.

Авторы выражают сердечную благодарность Б. Ф. Теплову за предоставленные образцы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маклаков А. И., Дериновский В. С. // Успехи химии, 1979. Т. 48, № 4. С. 749.
2. Von Meerwall E., Ferguson R. D. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 1. Р. 77.
3. Маргулис П. М., Овчинников Ю. В., Самарская Н. И., Лебедев В. П., Пичугина С. В., Алексеев В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 10. С. 2309.
4. Теплов Б. Ф., Овчинников Ю. В., Каргин В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. № 4. С. 239.
5. Тюрин В. А., Куренев В. В. // Прием и обработка информации в сложных информационных системах. Вып. 13. Ч. 2. Казань. 1983. С. 9.
6. Маклаков А. И., Маклаков А. А., Темников А. Н., Теплов Б. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 6. С. 1325.
7. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М., 1975. С. 159.
8. Егорова З. С., Дакин В. И., Карпов В. Л. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2117.

Казанский государственный
университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
3.II.1986

EFFECT OF DEFORMATION OF PLASTICIZED POLYVINYL CHLORIDE ON MOLECULAR MOBILITY

Tyurin V. A., Maklakov A. I.

Summary

The uniaxial deformation of PVC samples plasticized with dibutyl phthalate is shown to retard the molecular mobility of the plasticizer displacing the correlation times spectrum into the higher values region and distorting its shape. The appreciable anisotropy of dibutyl phthalate molecules motion is not observed. The behaviour of parameters of nuclear relaxation of the polymer under strain is explained basing on assumptions about the existence of the three-dimensional network in plasticized PVC.