

А. И. МАКЛАКОВ, В. С. ДЕРИНОВСКИЙ, Б. Ф. ТЕПЛОВ,  
А. Е. ЧАЛЫХ, Т. А. СЕРЕБРЕННИКОВА, В. П. ГРИГОРЬЕВ

## МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ В СИСТЕМЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД — ДИОКТИЛФТАЛАТ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 15 II 1973)

1. В работе исследовался пластифицированный диоктилфталатом (ДОФ) поливинилхлорид (ПВХ) марки С-65. Весовая доля  $\omega_1$  пластификатора в образцах изменялась от 0,29 до 0,60. Образцы готовились прессованием при  $160^\circ$ . Были измерены времена поперечной ( $T_2$ ) и спин-решеточной ( $T_1$ ) ядерной магнитной релаксации, вторые моменты  $M_2$  линии поглощения я.м.р. на аппаратуре и методами, описанными в (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). На основании данных по взаимной диффузии ДОФ были рассчитаны коэффициенты самодиффузии  $D_s$  (<sup>3</sup>). Измерения проводились в интервале температур от  $-40$  до  $100^\circ$ .

Во всей изученной температурной области наблюдалось единственное  $T_1$ , в то время как поперечная релаксация описывается двумя временами: длинным  $T_{2a}$  и коротким  $T_{2b}$ . За долгое время ответственны в основном протоны пластификатора, за короткое — протоны ПВХ (<sup>4</sup>). Это утверждение справедливо для температур  $T = -20^\circ$  и выше в зависимости от концентрации ДОФ. Зависимости  $\lg T_{2a}$  от  $1/T$  для всех образцов линейны,  $\lg T_{2b}$  описываются S-образными кривыми;  $M_2$  — монотонно уменьшается до нуля с увеличением  $T$ .

2. Известно, что пластификатор, введенный в образец, адсорбируется на макромолекулах, образуя сольватные оболочки. С точки зрения адсорбции, полимер является, по-видимому, неоднородным адсорбентом (<sup>5</sup>). При небольших  $\omega_1$  пластификатор адсорбируется на наиболее активных участках, с ростом его концентрации происходит адсорбция на все менее активных участках, а при больших  $\omega_1$  образуется самостоятельная фаза жидкого компонента. Как показано в (<sup>5</sup>), «свободный» пластификатор в системе ПВХ — ДОФ существует в том случае, когда  $\omega_1 > 0,6$ , поэтому в исследованных образцах весь пластификатор должен находиться в «связанном» состоянии.

3. Нетрудно показать, что преобладающими движениями молекул ДОФ, определяющими  $T_{2a}$  и  $T_1$ , являются различные вращательные моды. Рассмотрим это на примере образца с  $\omega_1 = 0,5$ . Поступательное движение больших молекул, к которым можно отнести молекулу ДОФ, с хорошим приближением можно описать с помощью уравнения диффузии с коэффициентом  $D_s$ . Время корреляции  $\tau_t$  поступательного движения  $\tau_t = d^2 / 2D_s$ , где  $d$  — диаметр молекулы, если считать ее сферической (<sup>6</sup>). В квазирешеточном приближении строения жидкости (<sup>7</sup>), полагая, что последняя обладает гранецентрированной кубической решеткой,  $d = (\sqrt{2}V_m)^{1/3}$ , где  $V_m$  — молекулярный объем пластификатора. Ниже приведены значения вычисленных таким образом коэффициентов  $D_s$  и времен  $\tau_t$  для молекул ДОФ при различных температурах:

| T-ра, $^\circ\text{C}$      | 50              | 70             | 90             |
|-----------------------------|-----------------|----------------|----------------|
| $D_s$ , см/сек <sup>2</sup> | $\sim 10^{-10}$ | $\sim 10^{-9}$ | $\sim 10^{-8}$ |
| $\tau_t$ , сек.             | $10^{-4}$       | $10^{-5}$      | $10^{-6}$      |



Однако движение (поступательное или вращательное) будет оказывать влияние на  $T_2$ , если  $(M_{2T})^{1/2} \tau \ll 1$  <sup>(6)</sup>, где  $M_{2T}$  — второй момент линии я.м.р. твердой решетки. Для ДОФ такие движения должны характеризоваться  $\tau \ll 10^{-5}$  сек. Поэтому, как видно из приведенных данных, поступательное движение может влиять на  $T_{2a}$  лишь при  $T > 90^\circ$ , т. е. вне интервала наших измерений. Именно при  $100^\circ$   $M_2$  стремится к нулю (рис. 1, 3), что указывает на возникновение интенсивного поступательного движения <sup>(8)</sup>.

4. Величины вторых моментов при различных  $T$  дают возможность высказать некоторые суждения о характере молекулярного движения в изученном образце. Обычно  $M_2$  записывается как

$$M_2 = M_2' + M_2'',$$

где  $M_2'$  и  $M_2''$  — внутри- и межмолекулярные вклады в  $M_2$  соответственно. Для систем, подобных рассматриваемым, можно полагать, что  $M_2'' \approx 1/4 M_2$  <sup>(9)</sup>. Запишем  $M_2'$  для смеси различных молекул (так можно рассматривать любую пластифицированную систему). Пусть имеется  $k$  различных типов молекул. Если в  $i$ -й молекуле содержится  $n_i$  протонов, а мольная доля этих молекул  $N_i$ , то из определения второго момента следует, что

$$M_2' = \sum_{i=1}^k (n_i N_i / \sum_{j=1}^k n_j N_j) M_{2i}', \quad (1)$$

где  $M_{2i}'$  — внутримолекулярный вклад для  $i$ -й молекулы.

Температура стеклования рассматриваемого образца, определенная из термомеханических кривых, составляет  $40^\circ$ . При этом с точки зрения я.м.р. сегментальное движение еще заторможено. Предполагая, что концевые  $\text{CH}_3$ -группы и алкильные радикалы ДОФ вращаются в этих условиях, из (1) получим, что  $M_2' \sim 7$ , а  $M_2 \sim 9,5 \text{ э}^2$ . Это хорошо совпадает с экспериментально определенным значением  $M_2 \sim 10 \text{ э}^2$  при указанной температуре. Повышение  $T$  приводит к увеличению сегментального движения, о чем, кстати, свидетельствует рост  $T_{2b}$ , появлению новых мод движения алкильных радикалов пластификатора, который все еще «прикреплен» к полимерному каркасу, и как результат, уменьшению  $M_2$ . Изменение наклона кривой  $\lg T_{2b} = f(1/T)$  при  $60^\circ$  и выше указывает на вырождение сегментального движения, т. е. уменьшение величины кинетических единиц, что сопровождается уменьшением энергии активации движения макромолекул <sup>(10)</sup>. Лишь при  $T \sim 100^\circ$  наблюдаются перескоки молекул пластификатора с частотами, ко-

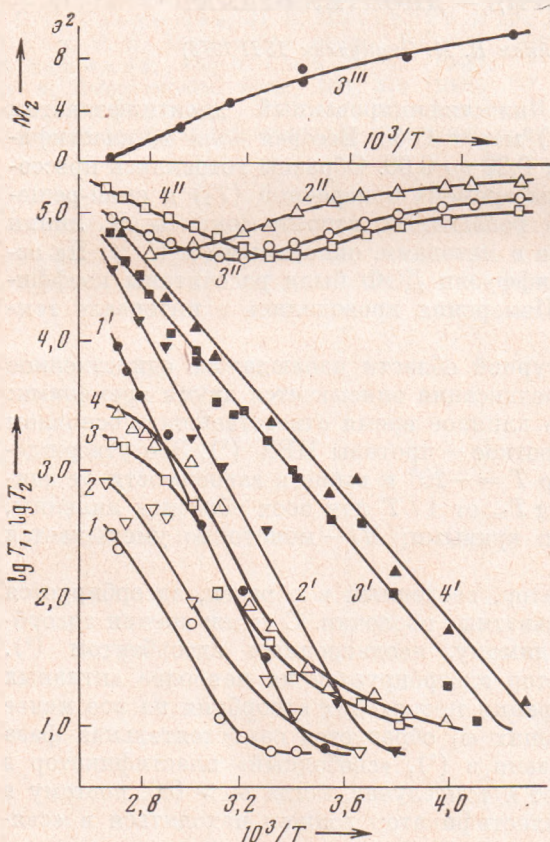


Рис. 1. Зависимость логарифмов  $T_{2a}$  (1—4),  $T_{2a}$  (1'—4'),  $T_1$  (2''—4'') и  $M_2$  (3''') от обратной температуры для образцов ПВХ, пластифицированных ДОФ, с  $\omega_1$ , равной 0,29 (1, 1'), 0,37 (2, 2'), 0,5 (3, 3'), 0,6 (4, 4') и 0,6 (4, 4', 4''). ( $T_1$  и  $T_2$  — в мсек.)

дидаклы ДОФ вращаются в этих условиях, из (1) получим, что  $M_2' \sim 7$ , а  $M_2 \sim 9,5 \text{ э}^2$ . Это хорошо совпадает с экспериментально определенным значением  $M_2 \sim 10 \text{ э}^2$  при указанной температуре. Повышение  $T$  приводит к увеличению сегментального движения, о чем, кстати, свидетельствует рост  $T_{2b}$ , появлению новых мод движения алкильных радикалов пластификатора, который все еще «прикреплен» к полимерному каркасу, и как результат, уменьшению  $M_2$ . Изменение наклона кривой  $\lg T_{2b} = f(1/T)$  при  $60^\circ$  и выше указывает на вырождение сегментального движения, т. е. уменьшение величины кинетических единиц, что сопровождается уменьшением энергии активации движения макромолекул <sup>(10)</sup>. Лишь при  $T \sim 100^\circ$  наблюдаются перескоки молекул пластификатора с частотами, ко-



которые «чувствует» я.м.р. Таким образом, в изученной области температур  $T_{2a}$  должно определяться в основном вращательными модами движения алкильных радикалов.

5. Вследствие неоднородности структуры радикалов (обычный ДОФ — это набор изомеров с общей формулой  $C_6H_4(COOC_3H_7)_2$ )<sup>(11)</sup> и неоднородности ПВХ как адсорбента, времена вращательной корреляции  $\tau_r$  должны образовывать непрерывный спектр. Тогда  $T_{2a}$  можно записать

$$T_{2a} = \left[ \int_0^\infty (T_2')^{-2} I(\tau_r) d\tau_r \right]^{1/2} + \int_0^\infty (T_1')^{-1} I(\tau_r) d\tau_r, \quad (2)$$

где  $T_2'$  — время поперечной релаксации, соответствующее секулярной части гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия и равное

$$\frac{1}{T_2'} = \frac{4 \ln 2}{\pi} M_{2T} \operatorname{arctg} \frac{\pi \cdot \tau_r}{(4 \ln 2) \cdot T_2'};$$

$$\frac{1}{T_1'} = M_{2T} \left[ \frac{5}{3} \frac{\tau_r}{1 + (\omega \tau_r)^2} + \frac{2}{3} \frac{\tau_r}{1 + (2\omega \tau_r)^2} \right].$$

Здесь  $I(\tau_r)$  — функция распределения времен  $\tau_r$ , а  $\omega$  — круговая резонансная частота. В полимерных системах часто в качестве  $I(\tau_r)$  используется функция Фуосса — Кирквуда<sup>(12)</sup>, для которой (2) может быть записано в явном виде, так как выражение для  $T_1$ , которое аналогично  $T_1'$ , с учетом такого распределения было получено в<sup>(13)</sup>, а  $T_2'$  в<sup>(12)</sup>. Тогда при  $\tau_{r0} \ll T_2'$ , где  $\tau_{r0}$  — наимвероятнейшее время корреляции, (2) есть

$$\frac{1}{T_{2a}} = \left[ M_{2T} \left( \frac{4 \ln 2}{\pi} \right)^{1-\beta} \tau_{r0}^\beta \right]^{\frac{1}{2-\beta}} + \frac{5}{3} \frac{\beta}{\omega} M_{2T} \left[ \frac{(\omega \tau_{r0})^\beta}{1 + (\omega \tau_{r0})^{2\beta}} + \frac{1}{5} \frac{(2\omega \tau_{r0})^\beta}{1 + (2\omega \tau_{r0})^{2\beta}} \right], \quad (3)$$

где  $\beta$  — параметр распределения Фуосса — Кирквуда. Анализ соотношения (3) показывает, что (в предположении экспоненциальной зависимости  $\tau_{r0}$  от  $T$ ) логарифм  $T_{2a}$  должен почти линейно зависеть от  $1/T$ , что и наблюдается. Изменение наклона кривых  $\lg T_{2a} = f(1/T)$  указывает на расширение спектра  $\tau_r$  при увеличении  $\omega_1$ .

6. Наличие одного  $T_1$  при двух  $T_2$  указывает на существование «быстрого обмена»<sup>(14)</sup>. Механизмом обмена в пластифицированных системах<sup>(15)</sup> может быть спиновая диффузия, которая охватывает протоны полимера и пластификатора. В этом случае наблюдаемое  $T_1^{-1} = P_a T_{1a}^{-1} + P_b T_{1b}^{-1}$ , где  $P_a$  и  $P_b$  — доля протонов, принадлежащих пластификатору и полимеру соответственно, а  $T_{1a}$  и  $T_{1b}$  — их истинные времена спин-решеточной релаксации. Так как  $T_{1a}$  и  $T_{1b}$  обычно неизвестны, то трактовка температурных зависимостей  $T_1$  в таких системах, на наш взгляд, затруднительна.

Авторы выражают благодарность И. Б. Рабиновичу за полезное обсуждение материала и Т. М. Коршуновой за ряд измерений.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина  
Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
17 I 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. С. Дериновский, В. С. Смирнов, А. И. Маклаков, Аспирантск. сборн., в 2, 1972, КГУ, стр. 66. <sup>2</sup> А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Высокомолек. соед., 7, 536 (1965). <sup>3</sup> Р. М. Васенин, А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., 8, 2091 (1966). <sup>4</sup> А. И. Маклаков, Докторская диссертация, КГУ, 1971. <sup>5</sup> И. Б. Рабинович, Н. В. Карякин и др., Высокомолек. соед., A13, 2086 (1971). <sup>6</sup> А. Абрагам, Ядерный магнетизм, М., 1963. <sup>7</sup> D. E. O'Reilly, J. Chem. Phys., 49, 5416 (1968). <sup>8</sup> G. W. Smith, J. Chem. Phys., 42, 4229 (1965). <sup>9</sup> И. Я. Слоним, Усп. хим., 31, 609 (1962). <sup>10</sup> Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, ФТТ, 5, 1917 (1963). <sup>11</sup> В. М. Ланцов, Кандидатская диссертация, КГУ, 1970. <sup>12</sup> В. П. Григорьев, А. И. Маклаков, Высокомолек. соед., B13, 652 (1971). <sup>13</sup> T. M. Connor, Trans. Farad. Soc., 60, 1574 (1964). <sup>14</sup> D. E. Woessner, J. Chem. Phys., 35, 41 (1961). <sup>15</sup> R. Kimmich, F. Noack, Zs. Naturforsch., 25a, 1680 (1970).