

УДК 541.64 : 543.422.23

ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ОЛИГОМЕРОВ
РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В ОБЪЕМЕ И В ГРАНИЧНЫХ СЛОЯХ

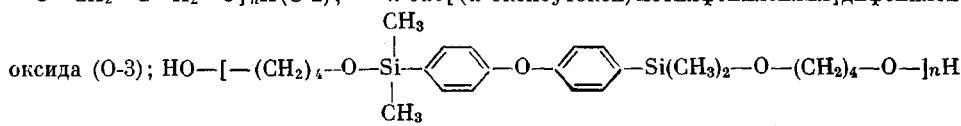
Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов

В работах [1–5] импульсным методом ЯМР и диэлектрическим методом было установлено изменение молекулярной подвижности полимеров и олигомеров в поверхностных слоях, находящихся на поверхностях твердых тел. Было показано, что для олигомеров линейного строения наблюдается один процесс релаксации, связанный с проявлением подвижности сегментов цепей. При этом было найдено, что на твердой поверхности, с которой адсорбционно взаимодействует олигомерная молекула, наблюдается смещение минимума времени спин-решеточной релаксации T_1 в сторону более высоких температур. Этот эффект был объяснен адсорбцией молекул и уменьшением их конформационного набора на поверхности, приводящим к ее ожесточению.

Несмотря на многочисленные работы, посвященные исследованиям олигомеров, практически не имеется работ по изучению зависимости изменения молекулярной подвижности от химической природы низкомолекулярных полимеров. Поэтому необходимо было импульсным методом ЯМР изучить характер протекания релаксационных процессов некоторых олигомеров, имеющих разную химическую природу и тем самым охарактеризовать изменение молекулярной подвижности олигомерных цепей в зависимости от строения их основной цепи, а также исследовать подвижность их цепей и сегментов в поверхностных слоях на поверхностях немодифицированного и модифицированного диметилдихлорсиланом (ДМДХС) аэросила. Последнее представляет интерес с точки зрения получения наполненных композиций на основе олигомеров.

Экспериментальная часть

Нами была исследована спин-решеточная релаксация протонов следующих олигомеров: олигоокситетраметиленгликоля $\text{HO}-(\text{CH}_2)_4\text{O}-)_n\text{H}$ (O-1); олигодиэтиленгликольадипината $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{H}_2-\text{O})_n\text{H}$ (O-2); n -бис[(ω -оксибутокси)метилфенилсилил]дифенилен-



эпоксидных смол ЭД-5 и ЭД-6.

Олигоэфиры O-1 и O-2 имели молекулярный вес 800; O-3—600. Смолы ЭД-5 и ЭД-6 были взяты с $M = 450$ и 600 соответственно. Поверхностные слои создавали на поверхностях аэросила и модифицированного ДМДХС. Был использован аэросил, в котором практически отсутствовали окислы железа; это существенно с той точки зрения, что присутствие парамагнитных примесей или добавок ускоряет спад ядерной магнитной поляризации [6]. Анализ аэросила проводили фотокалориметрическим сульфосалцилатным методом. Физически адсорбированную влагу удаляли сушкой аэросила на протяжении 12 час. при 240° и последующей сушкой в вакууме при 150° на протяжении 6 час. При модификации аэросила, наряду с химическим связыванием ДМДХС с его поверхностью, ДМДХС также может чисто механически обволакивать частицы

аэросила, поэтому для его удаления модифицированный аэросил подвергали сушке в вакууме при температуре, превышающей температуру кипения ДМДХС. Аэросил был выбран одинаковой степени дисперсности. Времена спин-решеточной релаксации измеряли нулевым методом Кара-Перселла при помощи импульсного спектрометра, работающего на частоте 18,5 МГц. Был использован перестроенный на работу импульсным методом спектрометр ЯМР типа РЯ-2301. Времена спин-решеточной релаксации T_1 были измерены в интервале температур $-20-110^\circ$.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что с увеличением жесткости цепи минимум T_1 смещается в сторону высоких температур, что связано с наличием дополнительных полярных групп в цепи или ароматических колец. Проявляющиеся

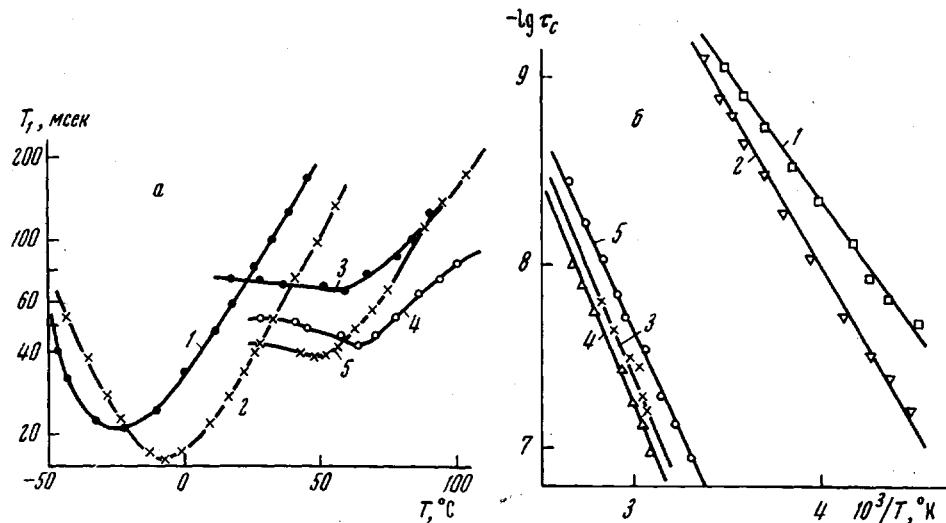


Рис. 1. Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации T_1 (а) и $\lg T_1$ (б) для О-1 (1), О-2 (2), О-3 (3), ЭД-6 (4) и ЭД-5 (5)

процессы релаксации обусловлены подвижностью основных цепей олигомеров, что следует из данных работ [3, 7]. Температуры минимумов процессов релаксации исследуемых объектов приведены в таблице. Из рис. 1 и таблицы видно, что подвижность сегментов цепей О-1 больше, чем для

Значения энергий активации подвижности сегментов цепей,
температуры минимумов T_1 олигомеров и температурные
смещения минимумов T_1 олигомеров, содержащих
аэросил

Олигомер	E_a , ккал/моль	Температура минимума, T_1 , °C	Температура смещения аэросила, °C	
			немодифицированный	модифицированный
О-1	6,1	-24	12	11
О-2	7,0	-7,0	9	8
О-3	10,5	56	7	5
ЭД-5	9,25	48,5	7	6
ЭД-6	10,8	64	—	—

О-2. Заторможенность движения для сложного полизэфира обусловлена наличием в цепи дополнительных полярных групп, приводящих к повышению жесткости цепи и возможному образованию структурной физической сетки [8], что следует из значений энергий активации E_a . При сравнении протекания процессов релаксации этих полизэфиров с проявлением их в

олигомерах, содержащих в молекулах ароматические кольца, видно существенное смещение переходов в сторону высоких температур ($50-60^\circ$). Энергии активации их также увеличиваются. Это, естественно, свидетельствует о том, что наличие ароматических колец в цепях олигомеров значительно уменьшает их подвижность. Следует заметить, что для сопоставимых по молекулярным весам смолы ЭД-6 и кремнийорганического полимера, большее смещение минимума T_1 в сторону высоких температур наблюдается для ЭД-6, что свидетельствует о большей жесткости ее цепей. Из сравнения эпоксидных смол ЭД-5 и ЭД-6 видно, что с увеличением молекулярного веса подвижность цепей уменьшается (рис. 1, таблица). С уменьшением гибкости молекулярной цепи олигомеров

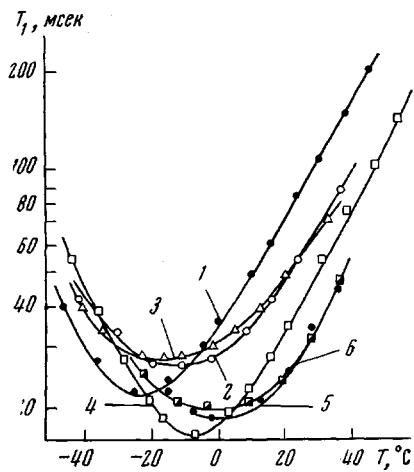


Рис. 2

Рис. 2. Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации для О-1 (1), О-1 + 21% немодифицированного (2) и 21% модифицированного аэросила (3); О-2 (4), О-2 + 21% немодифицированного (5) и 21% модифицированного аэросила (6)

Рис. 3. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации для ЭД-5 (1), ЭД-5 + 21% немодифицированного (2) и 21% модифицированного аэросила (3); О-3 (4), О-3 + 21% немодифицированного (5) и 21% модифицированного аэросила (6)

E_a увеличиваются. E_a определяли по наклону зависимостей (рис. 2) $\lg \tau_c = \varphi(1/T)$ при $\tau_c \tau_0 \exp(E/RT)$. Значения τ_c определены из соотношения Кубо – Томита [9].

Как видно из рис. 2, 3, минимумы T_1 олигомеров, содержащих одинаковое количество как модифицированного, так и немодифицированного аэросила, смещаются в сторону высоких температур для образцов различных олигомеров (рис. 1, 2, таблица). Как отмечалось раньше, подвижность цепей О-1 больше, чем О-2, а для полизифира, содержащего в основной цепи бензольные кольца, наблюдается значительное ожесточение цепей. Поэтому, как видно из изложенных данных, ограничение подвижности молекул олигомера с более гибкими цепями на границе раздела проявляется сильнее, чем у более жестких. Это следует из температур смещения минимума T_1 наполненных систем (таблица). Из изложенного также видно, что смещения значений T_1 в поверхностных слоях на поверхностях обоих родов практически одинаковые, а это свидетельствует о том, что в изменении характера протекания релаксационных процессов в граничных слоях основной

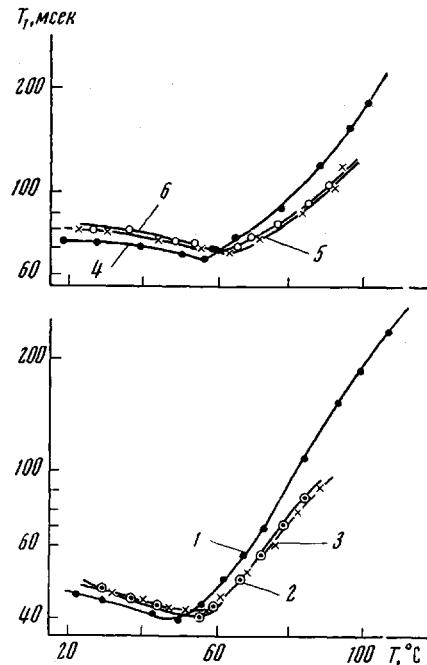


Рис. 3

вклад вносит ограничение подвижности цепей поверхностью, т. е. уменьшение их гибкости, а не энергия взаимодействия с поверхностью, в соответствии с представлениями, развитыми нами ранее [1—5].

Выводы

1. Исследована спин-решеточная релаксация протонов олигомеров с различным химическим строением молекулярных цепей. Из зависимости $\lg \tau_c = \phi(1/T)$ при $\tau_c = \exp(E/RT)$ определены энергии активации процесса релаксации сегментов цепей. С увеличением жесткости цепи энергия активации увеличивается.

2. Показано, что строение основной молекулярной цепи олигомера существенно оказывается на молекулярной подвижности. Это строение цепи и наличие боковых полярных групп или ароматических колец в цепи приводит к существенному ожесточению цепей.

3. Установлено, что ограничения подвижностей цепей на границе раздела практически одинаковы как на модифицированном, так и на немодифицированном аэросиле, т. е. изменение молекулярной подвижности в поверхностных слоях не зависит от природы поверхности наполнителя. Этот эффект уменьшения подвижности сегментов цепей в поверхностном слое тем больше, чем большая гибкость олигомера.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
1 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
2. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Высокомолек. соед., A10, 1605, 1968.
3. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Поверхностные явления в полимерах, «Наукова думка», 1970.
4. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Высокомолек. соед., A11, 708, 1969.
5. Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A12, 738, 1970.
6. W. P. Slichter, J. Polymer Sci., C14, 42, 1966.
7. А. Е. Несторов, Ю. С. Липатов, Н. А. Пильгина, Высокомолек. соед., Б9, 695, 1967.
8. Л. В. Хайленко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A11, 1202, 1969.
9. R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan, 9, 889, 1954.