

УДК 541.64:543.422.23:547.39

ПРОТОННАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ  
КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ БУТИЛАКРИЛАТА  
И ВИНИЛАЦЕТАТА

*Шевелев В. А., Чичагова Е. Р., Лишанский И. С.,  
Померанцев В. И., Евсеева Т. Г., Позамонтир А. Г.,  
Масникова М. П.*

Метод протонной магнитной релаксации применен для исследования вынужденной совместимости компонентов в сплошных полимерных композициях на основе бутилакрилата и винилацетата, полученных путем двухстадийной эмульсионной полимеризации. Исходя из анализа релаксационного поведения сделан вывод о том, что эти композиции представляют собой слабосплющие гетерогенные системы. Эффекты частичного вынужденного совмещения компонентов обнаружены лишь при содержании жесткого компонента (ПВА) менее 30 вес. %.

Одним из перспективных методов модификации свойств полимерных материалов является создание многокомпонентных полимерных систем. Как правило, вследствие термодинамической несовместимости макромолекул разнородных полимеров [1] такие системы являются гетерогенными. В ряде случаев представляется желательным обеспечить некоторую степень совместимости компонентов полимерной системы, в частности, с целью направленного изменения динамических механических характеристик последней.

Эффект частичной совместимости иногда достигается в привитых и блок-сополимерах при определенных составах и молекулярно-массовых характеристиках.

Более общее значение имеют методы обеспечения вынужденной совместимости, реализующиеся, например, при вулканизации смесей каучуков [2] и образовании взаимопроникающих сетчатых систем в различных вариантах [3–5].

Специфические возможности создания многокомпонентных полимерных систем предоставляет метод последовательной эмульсионной полимеризации с введением небольшого количества бифункционального мономера, обеспечивающего сшивание и образование взаимопроникающей сетчатой системы с вынужденной совместимостью компонентов [6].

В связи с развитием синтетических работ существенное значение имеет разработка методов экспериментального обнаружения совместимости полимеров в блочном состоянии. Традиционные методы исследования гетерогенных систем включают микроскопию (оптическую и электронную), рентгеноструктурный анализ, ДТА, исследование температурной зависимости динамических механических потерь [7]. В последнее время находит применение метод импульсного ядерного магнитного резонанса, позволяющий охарактеризовать процессы молекулярного движения компонентов сложной полимерной системы и выявить их взаимное влияние.

Этим методом изучались как просто смеси полимеров, не вступающих в химическое взаимодействие, например полистирол и поли-(винилметиловый эфир) [8, 9], поливинилхлорид – сополимер этилена с винилаце-

татом [10], так и системы, в которых имеются ковалентные связи между разнородными макромолекулами, например привитой сополимер винилхлорида на сополимере этилена с винилацетатом [10] или поли-(винилтрихлорацетат), спитый цепями полиметилметакрилата или полиметилякрилата [11].

В настоящей работе методом протонной магнитной релаксации исследованы новые спитые полимерные композиции переменного состава на основе бутилакрилата и винилацетата, полученные путем двухстадийной эмульсионной полимеризации, для которых ожидали проявления вынужденной совместимости компонентов.

Таблица 1  
Составы исследованных полимерных образцов

Образец	Содержание полимера или сополимера, вес. %				
	БА	ВА	БА—МАК	БА—МАК—ГМА	ВА—ГМА
I	100	—	—	—	—
II	—	—	100	—	—
III	—	—	—	100	—
IV	—	100	—	—	—
Va	—	74	26	—	—
Vb	—	43	57	—	—
Vb	—	17	83	—	—
VIIa	—	—	29	—	71
VIIb	—	—	56	—	44
VIIb	—	—	89	—	11
VIIa	—	75	—	25	—
VIIb	—	47	—	53	—
VIIb	—	26	—	74	—
VIIa	—	—	—	33	67
VIIb	—	—	—	50	50
VIIb	—	—	—	79	21

Примечание. БА — бутилацетат, ВА — винилацетат, МАК — метакриловая кислота, ГМА — глицидилметакрилат.

Состав образцов представлен в табл. 1. Образцы I—IV получены эмульсионной гомо- или сополимеризацией и представляют собой полибутилакрилат (I), сополимер бутилакрилата с 7,25 мол.% метакриловой кислоты (II), сополимер бутилакрилата с 1,5 мол.% МАК и 0,45 мол.% глицидилметакрилата (III) и поливинилацетат (IV). Образцы V—VIII получены методом двухстадийной эмульсионной полимеризации, причем на первой стадии процесса получали акрилатный латекс, соответствующий образцу II или III, частицы которого подвергали набуханию в винилацетате или его смеси с глицидилметакрилатом с последующей полимеризацией. Латексы во всех случаях коагулировали добавлением 0,2%-ного раствора сульфата алюминия, промывали и высушивали в вакууме.

Определяли постоянные времени протонной магнитной релаксации в продольном ( $T_1$ ) и в поперечном ( $T_2$ ) направлениях по отношению к направлению постоянного магнитного поля. Измерения проводили при помощи ядерного магнитного релаксометра, работающего на частоте 18,6  $M\text{g}\mu$ . Применяли последовательности импульсов  $180^\circ, t, 90^\circ$  для измерения релаксации продольной намагниченности и  $90^\circ, t, 180^\circ$  для измерения поперечной релаксации по методу спинового эха. Релаксационные параметры  $T_1$  и  $T_2$  для композиций в массе определены в интервале температур 20–150°. Образцы были предварительно прогреты при 110° в течение 1 часа. С целью оценки степени спшивок определены также параметры  $T_2$  в некоторых набухших в толуоле- $D_8$  композициях при весовой концентрации полимера 40% в интервале температур –20–80°.

Вывод о совместимости компонентов может быть сделан на основании анализа закономерности релаксации продольной намагниченности, а также по виду температурной зависимости постоянной времени продольной релаксации  $T_1$ . Релаксация продольной составляющей ядерной намагниченности описывается экспоненциальным законом лишь в однородных (магнитно-гомогенных) полимерных системах. Для случая двухкомпо-

ентных гетерогенных систем решения дифференциальных уравнений, описывающих поведение продольной намагниченности каждого из компонентов с учетом спин-диффузионного обмена между ними, получены в работе [12]. Их анализ показывает, что при отсутствии спин-диффузионного обмена на границе раздела фаз (константа скорости спин-диффузионного обмена мала по сравнению с обратными временами продольной релаксации компонентов) кривая релаксации продольной намагниченности  $M_{\parallel}(t)$  представляет собой суперпозицию двух экспоненциальных зависимостей с постоянными времени  $T_{ii}$ , равными их значениям в чистых компонентах, и намагнченностями фаз, пропорциональными относительному числу протонов  $P_i$ , содержащихся в каждом из компонентов, т. е. релаксационные процессы в компонентах происходят независимо

$$M_0 - M_{\parallel}(t) = 2M_0 \sum_{i=1}^2 P_i \exp(-t/T_{ii}); \quad P_1 + P_2 = 1, \quad (1)$$

где  $M_0$  — равновесная намагниченность.

Это означает, что на температурной зависимости  $T_{ii}$  каждого из компонентов будут наблюдаться области минимумов, которые как по значениям  $T_{ii\text{мин}}$ , так и по положению на шкале температур будут соответствовать таковым в чистых компонентах.

В альтернативном случае полного совмещения компонентов (взаимной растворимости), когда реализуются условия для быстрого спин-диффузионного обмена между протонами обоих компонентов, т. е. когда константа скорости спин-диффузионного обмена много больше, чем  $1/T_{ii}$ , релаксация продольной намагниченности описывается экспоненциальной зависимостью с константой скорости релаксации, равной средневзвешенному значению скоростей релаксации компонентов.

$$M_0 - M_{\parallel}(t) = 2M_0 \exp(-t/T_f) \quad (2)$$

$$1/T_f = \sum_{i=1}^2 P_i/T_{ii}.$$

Существенно, что при той же температуре  $T_{ii}^* \neq T_{ii}$ , поскольку совмещение компонентов приведет к изменению времен корреляции, характеризующих подвижность макромолекул (произойдет ужестчение мягкого и пластификация жесткого компонентов), что поведет к изменению постоянных времени продольной релаксации компонентов и появлению промежуточной по положению относительно шкалы температур области минимума  $T_f$ .

В реальных полимерных системах с частичной совместимостью компонентов обнаружены как эффекты сдвига областей  $T_{ii\text{мин}}$  [8, 11], так и появление промежуточной по температуре области минимума [10], связанные с взаимным проникновением компонентов. В таких системах, где наряду с чистыми компонентами существуют области их смешения, анализ кривой релаксации путем разделения ее на экспоненциальные составляющие (особенно при наличии спин-диффузионного обмена между компонентами) затруднен.

В преимущественно сегрегированных двухкомпонентных системах взаимодействие между компонентами и константа скорости спин-диффузионного обмена зависят от морфологии системы. Если указанная константа достигает значений порядка  $1/T_{ii}$ , то кривая релаксации продольной намагниченности хотя и может быть представлена в виде суперпозиций двух экспоненциальных зависимостей, но населенности фаз  $P_i^*$  и постоянные времени релаксации компонентов  $T_{ii}^*$  оказываются зависи-

мыми от скорости спин-диффузионного обмена между фазами.

$$M_0 - M_{\parallel}(t) = 2M_0 \sum_{i=1}^2 P_i \cdot \exp(-t/T_{1i}); \\ P_1 + P_2 = 1 \quad (3)$$

Во всех случаях, когда корректное разделение кривой релаксации на экспоненциальные составляющие затруднено, правильнее характеризовать процесс релаксации продольной намагниченности средневзвешенной скоростью релаксации  $1/\langle T_1 \rangle$ , определенной по начальному наклону релаксационной кривой

$$1/\langle T_1 \rangle = - \frac{\partial (M_0 - M_{\parallel}(t))}{2M_0 \partial t} \Big|_{t=0} = \sum_{i=1}^2 \frac{P_i \cdot}{T_{1i}} \quad (4)$$

Можно показать, что в сегрегированных системах  $1/\langle T_1 \rangle$  не зависит от скорости спин-диффузионного обмена между компонентами, т. е.

$$1/\langle T_1 \rangle = \sum_{i=1}^2 P_i \cdot / T_{1i} = \sum_{i=1}^2 P_i / T_{1i} \quad (5)$$

Из этого соотношения следует, что для таких систем в области температур, где для одного из компонентов время продольной релаксации минимально, а для другого сравнительно велико, величина  $1/\langle T_1 \rangle$  будет пропорциональна относительной доле протонов в компоненте с меньшим временем релаксации.

Поскольку точность экстраполяции к  $t=0$  при определении  $1/\langle T_1 \rangle$  не очень велика, практически удобнее определять не  $\langle T_1 \rangle$ , а

$$T_{1\text{эф}} = \tau_0 / \ln 2, \quad (6)$$

где  $\tau_0$  — момент времени прохождения продольной намагниченности через нулевое значение после обращения равновесной намагниченности  $180^\circ$ -ным импульсом. Релаксационный параметр  $T_{1\text{эф}}$  (далее он будет обозначаться просто  $T_1$ ) также является некоторым средним от времен релаксации компонентов.

Рассмотрим теперь результаты исследования протонной магнитной релаксации для полимерных композиций, представленных в табл. 1. Зависимости логарифма постоянной времени  $T_1$  от температуры для гомополимеров I и IV, для чистого сополимера II и для композиций этого сополимера с ПВА и сополимером ВА — ГМА приведены на рис. 1. Эти зависимости для композиций демонстрируют существование двух областей минимумов  $T_1$  при  $60$  и  $130^\circ$ . Сопоставление с кривыми  $T_1(T)$  для гомополимеров I и IV показывает, что минимум  $T_1$  в районе  $60^\circ$  обусловлен сегментальной подвижностью каучукообразного (мягкого) компонента (сополимера II), а область  $T_{1\text{мин}}$  при  $130^\circ$  обусловлена аналогичным типом подвижности жесткого компонента (IV или сополимера ВА — ГМА). Заметим, что время корреляции, характеризующее молекулярную подвижность, при температуре минимума  $T_1$  имеет значение  $5 \cdot 10^{-9}$  сек. Это значит, что температурному положению минимума соответствовало бы положение максимума механических потерь при частоте воздействия  $3 \cdot 10^7$  Гц. Наличие двух областей минимумов  $T_1$  указывает на сегрегацию компонентов полимерных композиций, поскольку движение кинетически независимых элементов (сегментов) макромолекул каждого из компонентов происходит преимущественно в окружении себе подобных и практически не отличается по временам корреляции от подвижности сегментов в чистых компонентах. Лишь при уменьшении содержания ПВА в ком-

позиции высокотемпературная область минимума  $T_1$ , незначительно смещается в сторону низких температур по сравнению с чистым ПВА, что может быть признаком частичной совместимости компонентов. Положение высокотемпературной области не зависит от того, что является жестким компонентом: ПВА или сополимер ВА — ГМА. Это означает, что количество сшивок между макромолекулами разных компонентов мало.

Что касается области минимума  $T_1$ , связанной с сегментальной подвижностью макромолекул каучукоподобной компоненты, то ее температурное положение не зависит от состава композиции, в то время как в чистом сополимере II эта область сдвинута в сторону более высоких температур, за счет влияния сетки водородных связей, образования которой в присутствии второго компонента, по-видимому, более затруднено.

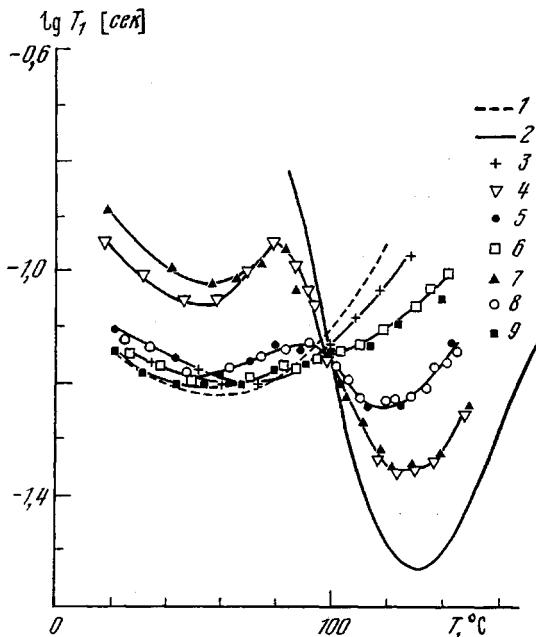


Рис. 1. Зависимости логарифма времени спин-репеточной релаксации от температуры для гомополимеров ВА (1), ВА (2), сополимера II (3) и композиций Va (4), Vb (5), Vb (6), Vla (7), VIb (8) и VIb (9)

Релаксационные кривые продольной намагниченности для исследованных композиций заметно отличаются от экспоненциальных, что подтверждает наличие сегрегации компонентов. Попытка разделения кривых на две экспоненциальные составляющие, предпринятая для температур в районе обоих минимумов, т. е. там, где времена продольной релаксации компонентов должны иметь максимальное различие, приводит к значениям параметров  $T_{11}$  и  $T_{12}$ , существенно отличным от их значений в чистых компонентах, а населенности фаз не соответствуют составу композиций. Это означает, что константы скорости спин-диффузионного обмена между фазами сопоставимы по величине с обратными значениями времен продольной релаксации протонов компонентов.

О гетерогенности систем свидетельствует также ступенчатый вид зависимостей  $\lg T_2$  от температуры, представленных на рис. 2. Размягчение композиций и соответствующий рост времени  $T_2$  происходят в два этапа: сначала размягчается каучукоподобный компонент, затем появляется некоторая область плато, а далее происходит размягчение жесткого компонента. Рост  $T_2$  наблюдается в температурных интервалах, лежащих выше

температур стеклования компонентов, когда времена корреляции, уменьшаясь с повышением температуры, достигают значений, соответствующих  $T_2$ , т. е. порядка  $10^{-3}$  сек.

Временная зависимость поперечной намагниченности, измеряемая по спаду амплитуды сигналов спинового эха, может быть представлена суперпозицией двух экспоненциальных кривых

$$M_{\perp}(t) = M_0 \sum_{i=1}^2 P_i \exp(-t/T_{2i}) \quad (7)$$

Однако вследствие большой погрешности разделения экспериментально измеряемой зависимости на экспоненциальные составляющие определяли

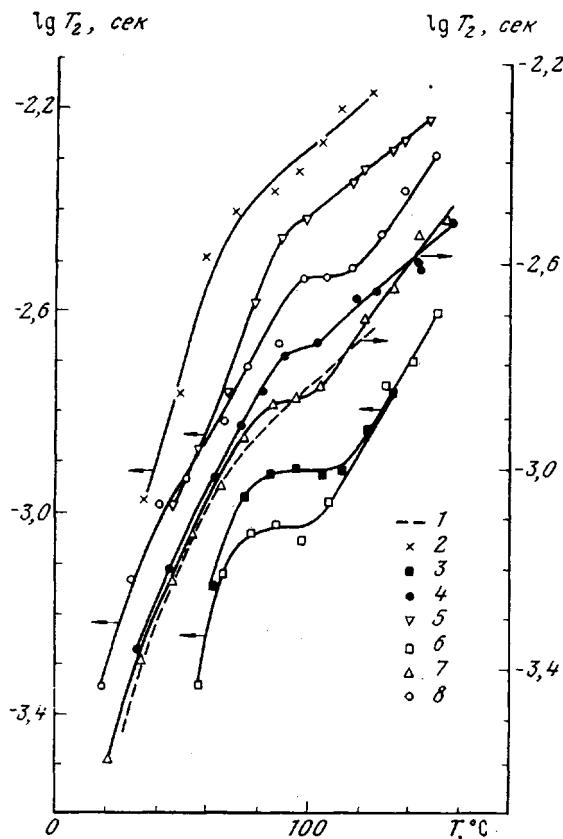


Рис. 2. Зависимости логарифма времени спин-спиновой релаксации от температуры для гомополимера БА (1), сополимера II (2) и композиций Va (3), Vb (4), Vb (5), VIa (6), VIb (7), VIb (8)

среднюю величину  $T_2$  по начальному наклону кривой  $\ln M_{\perp}$  от времени. При таком способе определения  $T_2$  появление ступенек на зависимости  $T_2(T)$  объясняется тем, что в области температур размягчения каучукоподобного компонента время корреляции велико, а соответствующее значение  $T_2$  второго, жесткого компонента, слишком мало по сравнению с минимальным интервалом времени, с которого начинается измерение амплитуды сигналов эха. Поэтому составляющая намагниченности жесткого компонента еще не обнаруживается, а измеряется преимущественно поперечная намагниченность каучукоподобного компонента, уменьшение которой во времени характеризуется постоянной времени  $T_{21}$ . При повы-

шении температуры постоянная времени релаксации жесткого компонента  $T_{22}$  возрастает и появляется составляющая намагниченности с коротким временем спада в начальном участке зависимости  $M(t)$ . Это ведет к уменьшению среднего  $T_2$ , что проявляется в виде области плато (или даже минимума) на зависимости  $\lg T_2(T)$ . При дальнейшем повышении температуры время  $T_{22}$  жесткого компонента продолжает расти. Это ведет к последующему увеличению среднего  $T_2$ . Чем больше жесткого компонента в системе, тем меньше  $T_2$  в области ступеньки; при малом его

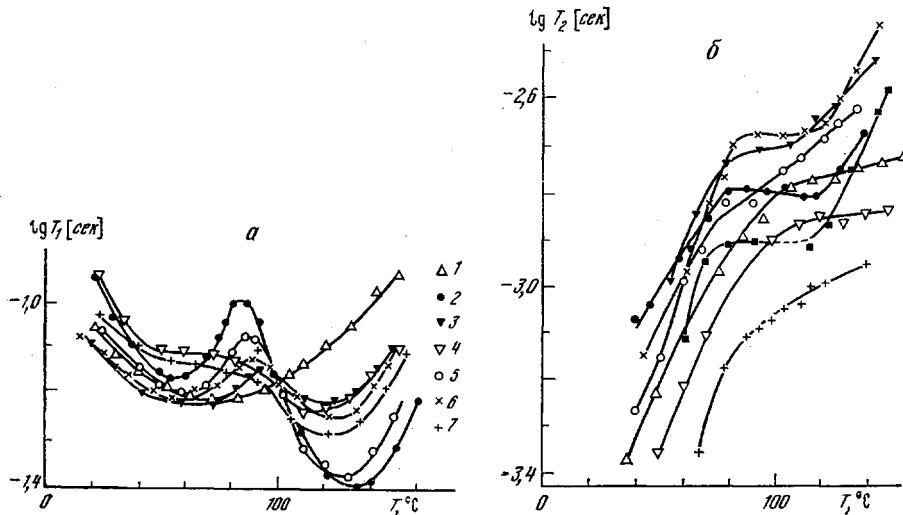


Рис. 3. Зависимости логарифма времени спин-решеточной (а) и спин-спиновой релаксации (б) от температуры для тройного сополимера III (1) и композиций VIIa (2), VIIb (3), VIIb (4), VIIa (5), VIIb (6) и VIIb (7)

содержании (10–20%), наоборот, ступенька на зависимости  $\lg T_2(T)$  практически не проявляется.

На рис. 3 представлены соответственно зависимости  $\lg T_1$  и  $\lg T_2$  от температуры для композиций тройного сополимера III с ПВА и сополимером ВА–ГМА. Температурные зависимости  $\lg T_2$  для этих композиций подобно рассмотренным ранее обнаруживают два минимума  $T_1$  при температурах 60 и 130°, совпадающие по положению с областями  $T_{1\min}$ , связанными с сегментальной подвижностью в гомополимерах БА и ВА. Температурные зависимости  $\lg T_2$  также демонстрируют двухступенчатое размягчение композиций.

Глубина областей минимумов  $T_1$  для обоих компонентов зависит от их соотношения в композиции. Например, для большинства композиций (за исключением образцов VIIb и VIIIb) величина  $1/T_{1\min}$  в области релаксации жесткого компонента пропорциональна относительному числу протонов  $P_2$ , содержащихся в этом компоненте (рис. 4). Это также свидетельствует в пользу сегрегированного состояния компонентов.

Обращает на себя внимание небольшой сдвиг (на ~10°) в сторону низких температур области  $T_{1\min}$ , связанной с сегментальной подвижностью макромолекул жесткого компонента, а также несоответствие значения  $T_{1\min}$  исходному составу композиции при малом содержании (менее 30%) ПВА или сополимера ВА–ГМА, что может быть признаком частичной вынужденной совместимости компонентов. Отметим также сдвиг в сторону высоких температур сегментального минимума  $T_1$  в чистом тройном сополимере III по сравнению с положением соответствующего минимума  $T_1$  этого компонента в композициях разного состава и в гомополимере I. Подобный сдвиг может быть обусловлен большей сшивостью

чистого тройного сополимера, чем данного компонента в композициях или композиций в целом. Об этом же свидетельствует наличие характерного пологого участка на зависимости  $\lg T_2$  от  $T$  при температурах выше 100° для образцов III, VII<sub>b</sub> и VIII<sub>b</sub> (рис. 3, б).

Появление указанной области плато при высоких температурах в размягченном или набухшем в растворителях состоянии является характерным для спицых полимеров и указывает на то, что сетка химических сшивок нарушает изотропность теплового движения элементов полимерных цепей за время порядка  $T_2$ . Это приводит к появлению некоторого

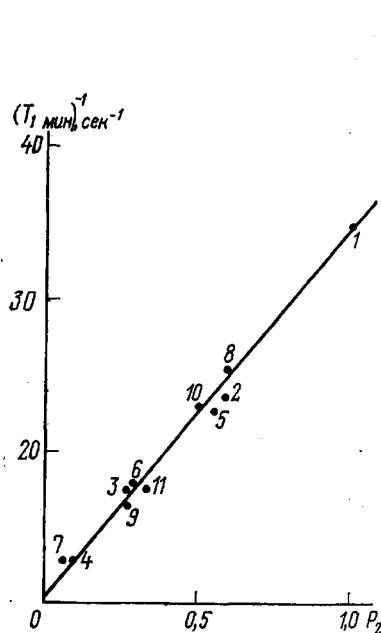


Рис. 4

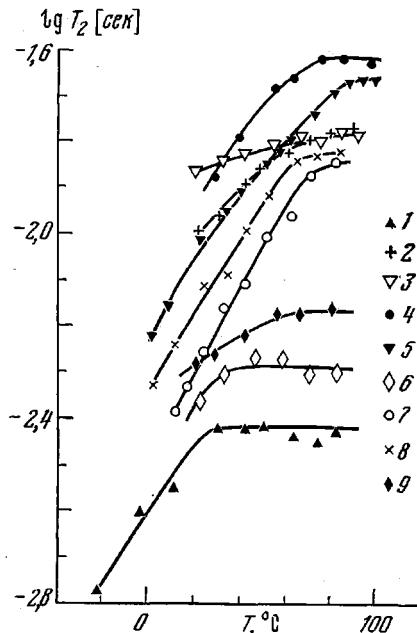


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость обратной величины  $T_{1, \text{мин}}$  от относительного числа протонов, приходящихся на жесткий компонент (ПВА или ВА – ГМА)

1 — IV, 2 — V<sub>a</sub>, 3 — V<sub>b</sub>, 4 — V<sub>b</sub>, 5 — VI<sub>a</sub>, 6 — VI<sub>b</sub>, 7 — VII<sub>b</sub>, 8 — VII<sub>a</sub>, 9 — VII<sub>b</sub>, 10 — VIII<sub>a</sub>, 11 — VIII<sub>b</sub>

Рис. 5. Зависимости логарифма времени спин-спиновой релаксации от температуры для набухших в толуоле-D<sub>8</sub> сополимера III (1) и композиций VI<sub>b</sub> (2), VI<sub>b</sub> (3), VII<sub>a</sub> (4), VII<sub>b</sub> (5), VII<sub>b</sub> (6), VII<sub>a</sub> (7), VII<sub>b</sub> (8) и VIII<sub>b</sub> (9). Концентрация полимера 40 вес.%

предпочтительного направления их ориентации и, следовательно, к неполному усреднению протонных магнитных диполь-дипольных взаимодействий. В результате ширина резонансной линии или величина  $1/T_2$  переходят уменьшаться с ростом температуры пропорционально времени корреляции.

Степень неусредненности указанных взаимодействий в спицых полимерах значительно больше, чем в полимерах, способных к образованию сетки зацеплений или флюктуационной сетки водородных связей.

Ранее [13] нами было показано, что мерой неусредненности ядерных магнитных диполь-дипольных взаимодействий может служить величина постоянной времени  $T_2$  в области высокотемпературного плато, которая может быть связана с длиной отрезка цепи между спивками или с содержанием спивающего агента  $n$  (долей включенных в спивку звеньев) и термодинамической жесткостью участка цепи между узлами сетки, харак-

теризуемой числом мономерных звеньев  $s$  в статистическом сегменте Куна.

$$n = \frac{K}{\gamma (\Delta \bar{H}_0^2)^{\frac{1}{2}} s T_2}, \quad (8)$$

где  $\gamma$  — гиromагнитная постоянная;  $\Delta \bar{H}_0^2$  — второй момент жесткой решетки, уменьшенный за счет внутреннего движения в боковых группах. Для исследуемых систем его величина может быть с достаточной точностью принята равной  $10 \text{ es}^2$ . По данным оптической анизотропии в потоке [14], величина  $s$  для ПБА и ПВА в толуольных растворах равна 7,5 и 6,8 соответственно. Коэффициент  $K$ , определяющий взаимосвязь между корнем квадратным из неусредненной части второго момента и величиной  $T_2$ , в области плато, зависит от формы резонансной линии и точности ее аппрок-

Таблица 2

Степень спирности систем и содержание в них гель-фракции

Образец	Содержание жесткого компонента, %	Количество спивок, мол. %	Гель-фракция, вес. %	Количество спивок в гель-фракции, мол. %
VI <sup>b</sup>	44	0,05	62,5	0,13
VII <sup>b</sup>	11	0,06	77,5	0,12
VII <sup>a</sup>	75	0,04	40,5	0,12
VII <sup>b</sup>	47	0,04	60,0	0,17
VII <sup>b</sup>	26	0,18	75,0	0,29
VIII <sup>b</sup>	50	0,05	72,0	0,12
VIII <sup>b</sup>	21	0,12	80,0	0,28

симации одной из аналитических кривых. Так, при аппроксимации линией лоренцевой формы с крыльями, отсеченными на уровне 2% от максимальной высоты линии,  $K=5,6$ . Абсолютная погрешность определения  $n$  может достигать значений порядка самой величины  $n$ .

Исследование поперечной магнитной релаксации протонов с целью оценки степени спирности композиций целесообразно проводить для гомогенного геля. Это необходимо для уменьшения влияния флуктуационных сеток, т. к. позволяет значительно уменьшить время жизни межцепенных контактов по сравнению с временем  $T_2$ , так что последнее определяется преимущественно числом химических спивок.

На рис. 5 представлены температурные зависимости  $\lg T_2$  для некоторых образцов композиций VI, VII и VIII, а также сополимера III, набухших в толуоле-D<sub>8</sub>, при весовой концентрации полимера в геле 40%. Видно, что по мере повышения температуры указанные зависимости выходят на плато. По величине  $T_2$  в области плато рассчитана мольная доля звеньев, участвующих в спивках. При расчете принимали, что введение в цепи ПБА и ПВА небольших количеств звеньев МАК или ГМА не меняет их равновесной жесткости. Для композиций с межкомпонентными спивками  $s$  принималось равным средневзвешенному значению жесткостей компонентов. Из результатов расчета, приведенных в табл. 2, следует, что наибольшее количество спивок образуется в композициях VII<sup>b</sup> и VIII<sup>b</sup> с малым содержанием жесткого компонента, а также в чистом сополимере III (0,3 мол. %). В остальных композициях в реакцию вступают лишь десятая — двадцатая доля имеющихся комплементарных групп.

Вследствие малого количества спивок образцы исследуемых систем частично растворимы, причем гель-фракция (после экстракции ацетоном) составляет 40–80 вес. %. Содержание гель-фракции тем больше, чем большее содержание каучукоподобного компонента в системе.

Представляется интересным проследить изменение состава и эффективной степени спирности гель-фракций по сравнению с исходными образцами, а также определить состав растворимых частей.

С этой целью были исследованы температурные зависимости  $\lg T_1$  (рис. 6, а) для гель- и золь-фракций ряда композиций, высущенных от растворителя в вакууме, а также зависимости  $\lg T_2(T)$  для гель-фракций тех же образцов, набухших в толуоле- $D_8$  (рис. 6, б). Сопоставление кривых  $\lg T_1(T)$  для гель-фракций и исходных образцов показывает, что в гель-фракциях существенно уменьшено содержание ПВА или его сополимера с ГМА. Так, в композиции VIIa исходное соотношение компонен-

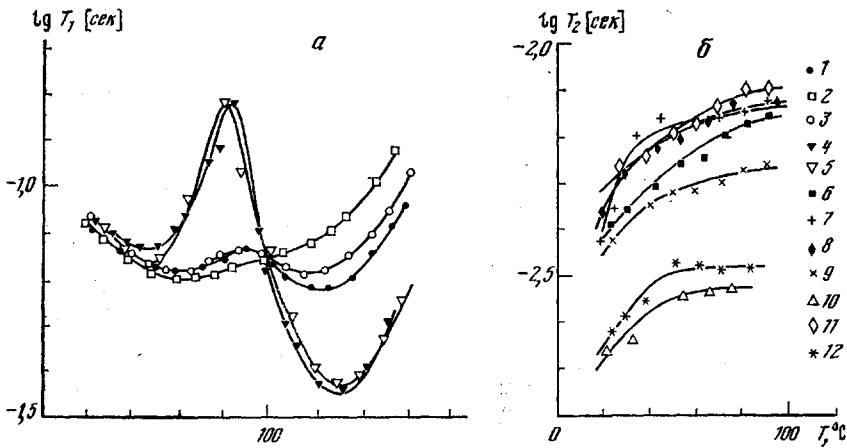


Рис. 6. Зависимости логарифма времени спин-решеточной (а) и спин-спиновой релаксации (б) от температуры для гель-фракций образцов VIIa (1), VIIb (2) и VIIIb (3), золь-фракций образцов VIIb (4) и VIIIb (5) и гель-фракций образцов VIb (6), VIb (7), VIIa (8), VIIb (9), VIIb (10), VIIIb (11) и VIIIb (12), набухших в толуоле- $D_8$  при весовой концентрации полимера 40%

тов 25 : 75, а в гель-фракции – 50 : 50 (по значениям  $T_{1\text{ min}}$  в области релаксации ПВА-компонента).

Заметная часть ПВА удерживается в сетке мягкого компонента, вероятно, в виде включений, не связанных сеткой химических спивок. Хотя компоненты в гель-фракциях находятся преимущественно в сегрегированном состоянии, их взаимное проникновение на границах раздела фаз, несомненно, существует. На это указывает сдвиг области сегментального минимума  $T_1$  ПВА-компонента в сторону низких температур, который тем больше, чем меньше этого компонента в системе.

Зависимости  $\lg T_1(T)$  для растворимых частей образцов VIIb и VIIIb показывают, что благодаря малому числу спивок в раствор выходят оба компонента. При сравнении указанных зависимостей с такими же зависимостями для исходных образцов можно видеть, что соотношение мягкого и жесткого компонентов в растворимых фракциях указанных образцов составляет примерно 25 : 75. Некоторый сдвиг области минимума  $T_1$  мягкого компонента в сторону низких температур по сравнению с ее положением для исходного образца, возможно, обусловлен тем, что в раствор переходит преимущественно низкомолекулярная фракция.

Что касается степени спивки гель-фракций, то, как следует из рис. 6, значения  $T_2$  в области плато для этих образцов ниже и соответственно мольная доля звеньев, образующих спивку в 2–4 раза выше (табл. 2) по сравнению с исходными образцами, хотя прямой корреляции между весовой долей гель-фракции и величиной  $n$  не наблюдается.

Таким образом, исследованные двухкомпонентные полимерные системы, полученные методом двухстадийной эмульсионной полимеризации, являются преимущественно сегрегированными. Разделение компонентов

обусловлено малым числом внутри- и межкомпонентных сшивок. Частичная вынужденная совместимость компонентов обнаружена лишь при малом (менее 30%) содержании жесткого компонента в системе.

Институт  
высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
21 VIII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кулезнев, В кн. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Ф. Голда, «Химия», 1974, стр. 10.
2. R. F. Bauer, E. A. Dudley, Rubber Chem. and Technol., 50, 35, 1977.
3. A. A. Donatelli, L. H. Sperling, D. A. Thomas, Macromolecules, 9, 676, 1976.
4. L. H. Sperling, K. B. Ferguson, J. A. Manson, E. M. Corwin, D. L. Siegfried, Macromolecules, 9, 743, 1976.
5. S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, H. L. Frisch, Macromolecules, 9, 263, 1976.
6. L. H. Sperling, D. A. Thomas, J. E. Lorenz, E. J. Nagel, J. Appl. Polymer Sci., 19, 2225, 1975.
7. P. J. Corish, B. D. W. Powell, Rubber Chem. and Technol., 47, 481, 1974.
8. T. K. Kwei, T. Nishi, R. F. Roberts, Macromolecules, 7, 667, 1974.
9. T. Nishi, T. T. Wang, T. K. Kwei, Macromolecules, 8, 227, 1975.
10. C. Elmquist, Europ. Polymer J., 13, 95, 1977.
11. G. C. Eastmond, E. G. Smith, Polymer, 18, 244, 1977.
12. G. E. Wardell, V. J. McBrierty, D. C. Douglass, J. Appl. Phys., 45, 3441, 1974.
13. Ю. Я. Гоглиб, М. И. Либшиц, В. А. Шевелев, И. С. Лишанский, И. В. Баланина, Высокомолек. соед., A18, 2299, 1976.
14. В. Н. Цвятков, Новейшие методы исследования полимеров, «Мир», 1966, стр. 504.

---

#### PROTON MAGNETIC RELAXATION IN POLYMERIC COMPOSITIONS BASED ON BUTYL ACRYLATE AND VINYL ACETATE

*Shevelev V. A., Chichagova E. P., Lishanskit I. S., Pomerantsev V. I.,  
Evseeva T. G., Pozamontir A. G., Myasnikova M. P.*

#### Summary

The method of proton magnetic relaxation has been used for the investigation of a degree of the forced compatibility of components in crosslinked polymeric compositions based on butyl acrylate and vinyl acetate obtained by means of two-stage emulsion polymerization. Starting from the analysis of relaxation behavior a conclusion has been made about the fact that these compositions represent weakly crosslinked heterogeneous systems. The effects of partial forced compatibility of the components are found only for the content of the rigid component (polyvinyl acetate) less than 30% by weight.

---