

Приносим искреннюю благодарность В. И. Веттегреню и Э. Ф. Олейнику за полезное обсуждение результатов данного исследования.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Перцов, Я. Мухаммед, Ф. Н. Борисова, П. В. Козлов, Физ.-химич. мех. материалов, 8, 37, 1972.
2. Б. Д. Сумм, Я. Мухаммед, Н. В. Перцов, Т. П. Малыгина, П. В. Козлов, Физ.-химич. мех. материалов, 8, 33, 1972.
3. В. И. Якутин, О. Г. Струков, Успехи химии, 8, 150, 1972.
4. Е. С. Хорошая, Г. И. Ковригина, В. И. Алексеенко, Пласт. массы, 1961, № 10.
5. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», 1976, стр. 300.
6. Т. Н. Плиев, Докл. АН СССР, 169, 626, 1966.
7. S. Krimm, Advances Polymer Sci., 2, 51, 1960.
8. P. G. Schmidt, J. Polymer Sci., A1, 1271, 1963.
9. T. R. Manley, P. A. Williams, Polymer, 10, 339, 1969.
10. И. И. Новак, В. А. Сушкин, Е. А. Иванова, Высокомолек. соед., A9, 2742, 1967.
11. Н. И. Стасьев, С. С. Гусев, В. И. Сушкин, Ж. прикл. спектроскопии, 24, 1111, 1976.

УДК 541.64:539.3:543.422.23

ВЛИЯНИЕ РАСТЯЖЕНИЯ И НАБУХАНИЯ НА ЗАТУХАНИЕ ПОПЕРЕЧНОЙ ЯДЕРНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ В СШИТЫХ КАУЧУКАХ

Федотов В. Д., Чернов В. М.

В последнее время было установлено, что форма затухания поперечной намагниченности в аморфных полимерах при температурах намного выше температуры стеклования определяется остаточными диполь-дипольными взаимодействиями, появляющимися вследствие анизотропии сегментального движения [1, 2]. В этой области температур отклик спин-системы полимеров на различные импульсные последовательности подобен отклику твердых тел [3–5], и в соответствии с этим в эластомерах наблюдаются затухания поперечной намагниченности гауссовой формы [6, 7], типичной для твердых тел. В других случаях наблюдаются экспоненциальные затухания, соответствующие лоренцевой форме линии, типичной для жидкостей (термопласти, аморфные фазы частично-кристаллических полимеров и т. д.) [8, 9]. В работе [2] было обнаружено, что время спин-спиновой релаксации T_2 в сшитых набухших полимерах при экспоненциальной форме затухания не зависит от температуры при температурах выше температуры стеклования T_c . Этот факт противоречит общепринятой точке зрения о том, что экспоненциальная форма затухания поперечной намагниченности в диамагнитных веществах выше T_c определяется быстрым жидкоподобным движением, при этом величина T_2 всегда должна расти с ростом температуры. Независимость T_2 от температуры обычно наблюдается только ниже T_c .

С целью установления природы затухания поперечной намагниченности в сшитых полимерах проведены исследования формы затухания в сшитом каучуке под воздействием растяжения и набухания, которые сильно влияют на анизотропию и скорость сегментального движения, что должно отразиться и на форме затухания поперечной намагниченности.

Исследования проводили на импульсном когерентном релаксометре [10], работающем на частоте резонанса протонов $21,5 \text{ МГц}$. Форму затухания поперечной намагниченности наблюдали по огибающей амплитуд сигналов эха, возникающих после воздействия последовательности импульсов $90^\circ - \tau - 180^\circ$ в неоднородном поле H_0 и солид-эха в последовательности $90^\circ - \tau - 90^\circ$ в однородном поле H_0 . Следует отметить, что в импульсном эксперименте лоренцевой форме линии соответствует экспоненциальная форма затухания (прямая в координатах $\lg A - t$), а гауссовой — квадратичная экспонента (прямая в координатах $\lg A - t^2$). Измерения

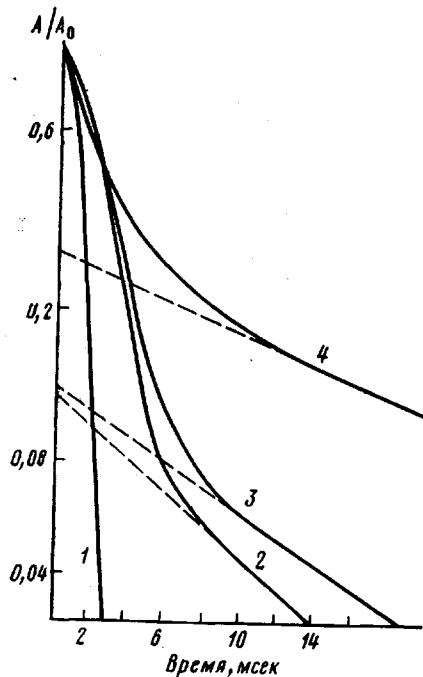


Рис. 1

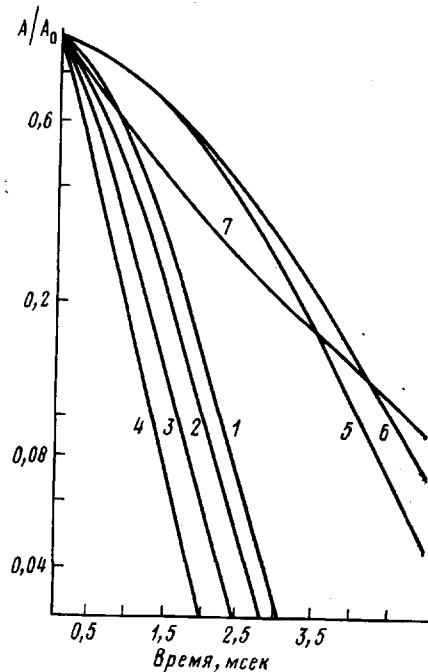


Рис. 2

Рис. 1. Спады поперечной намагниченности, наблюдаемые в сплитом набухшем каучуке, содержащем 0 (1), 50 (2), 60 (3) и 85% (4) CCl_4

Рис. 2. Спады поперечной намагниченности в растянутом каучуке (2—4) и короткие компоненты затухания поперечной намагниченности в набухшем каучуке (5—7); затухание поперечной намагниченности исходного образца (1), вытянутого в 2 раза (2), 4 (3), 6 (4), содержание CCl_4 , %: 50 (5), 60 (6) и 85 (7)

проводили при комнатной температуре. В качестве исходного образца был использован сплитый полизопреновый каучук СКИ-3 (образец 3 работы [7]) с концентрацией спивок $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/\text{см}^3$. Растяжение проводили в направлении, перпендикулярном направлению поля H_0 , до степени удлинения 500 %. Набухание проводили в CCl_4 с концентрацией растворителя до 85 %.

На рис. 1 приведены сигналы затухания поперечной намагниченности в исследуемом образце при различной концентрации CCl_4 . Видно, что изменение формы затухания с увеличением содержания растворителя происходит аналогично изменению того же параметра в каучуках под воздействием температуры [6], т. е. по мере набухания затухание поперечной намагниченности становится двухкомпонентным, и при этом форма появившейся длинной компоненты близка к экспоненте, а короткой — изменяется от почти гауссовой до экспоненты. На рис. 2 приведены спады короткой компоненты затухания набухшего полимера, полученные из обще-

го сигнала путем графического вычитания длиной компоненты, совместно с общим сигналом затухания от исходного и растянутого образца.

Согласно работам [6, 7], форма затухания поперечной намагниченности в исходном образце при комнатной температуре в основном определяется остаточными диполь-дипольными взаимодействиями, поэтому можно думать, что эволюция формы затухания под воздействием растяжения и набухания будет определяться изменениями в спиновой системе, образованной остаточными диполь-дипольными взаимодействиями. Из рис. 2 видно, что оба воздействия в конечном итоге приводят к одинаковому эффекту — форма затухания изменяется от гауссовой до лоренцевой. В данной работе мы не будем проводить количественного анализа явления, а остановимся на качественной стороне превращений формы затухания поперечной намагниченности.

Из теории ЯМР известно, что гауссова форма линии типична для твердых тел, а лоренцева — для жидкостей и для магниторазбавленных систем. В работе [11] показано, что при определенных условиях образцы, даже целиком состоящие из парамагнитных частиц, могут вести себя как магниторазбавленные. В связи с этим существует две возможности объяснения эволюции формы затухания поперечной намагниченности от гауссовой до лоренцевой. Во-первых, это можно объяснить появлением достаточно быстрого изотропного движения цепей макромолекулы, что означает переход от твердого тела к жидкости; во-вторых, — изменением параметров спин-системы, приводящим к переходу к условиям квазиразбавленной системы твердого тела. Назовем лоренцеву форму затухания, возникшую по второй причине, «ложным лоренцем» в отличие от «истинного» в первом случае.

Критерием для распознавания «истинного» и «ложного лоренца», на наш взгляд, может служить появление или отсутствие сигналов солид-эха, которые возникают только в том случае, если имеется достаточно сильное неоднородное уширение линии ЯМР, при этом огибающая амплитуд солид-эха будет спадать медленнее, чем затухание поперечной намагниченности. Если в системе осуществляется быстрое изотропное движение, приводящее, как известно, к однородной ширине линии, сигналов солид-эха не будет.

На рис. 3 приведены огибающие обычных и солид-эхов в различных системах. Можно видеть, что во всех рассмотренных случаях независимо от формы затухания наблюдается солид-эхо и их огибающая затухает гораздо медленнее затухания поперечной намагниченности, что свидетельствует о большом вкладе неоднородного уширения в ширину линии ЯМР, а следовательно, и о второй причине перехода гаусс — лоренц. Следует отметить, что в низкомолекулярных образцах при такой же скорости спада и лоренцевой форме линии сигналы солид-эха не наблюдаются.

Физика обнаруженного выше явления, на наш взгляд, может состоять в следующем: допустим, что каждый отрезок макромолекулы, заключенный между соседними химическими узлами, представляет собой отдельную *i* спин-систему, состоящую из большого числа спинов и характеризующуюся неусредненной частью диполь-дипольного взаимодействия. Если изотропное движение цепи достаточно медленно, то, согласно работе [12], форма затухания поперечной намагниченности такой системы будет гауссовой. Так как в полимерах всегда наблюдается некоторое распределение между узлами сетки, то в реальном образце имеется некоторое распределение величин $q_i \Delta \omega_0^2$, являющихся неусредненной быстрым сегментальным движением частью второго момента $\Delta \omega_0^2$. Связь величин $q_i \Delta \omega_0^2$ с распределением узлов химической сетки легко прослеживается из результатов работы [2]. Если межмолекулярный вклад в остаточное диполь-дипольное взаимодействие велик, то за счет механизма спиновой диффузии спин-системы объединяются в единую, затухание поперечной намагниченности

имеет гауссову форму и описывается выражением

$$A(t) = \exp\left(-\frac{1}{2} q_i \Delta \omega_0^2 t^2\right) \quad (1)$$

Если межмолекулярный вклад мал, то выполняется условие медленного обмена и спин-системы становятся независимыми (образец представляет собой квазиразбавленную систему). В этом случае затухание описывается выражением

$$A(t) = \sum_i P_i \exp\left(-\frac{1}{2} q_i \Delta \omega_0^2 t^2\right) \quad (2)$$

и вследствие этого может иметь любую форму, в том числе и лоренцеву в зависимости от распределения величин $q_i \Delta \omega_0^2$.

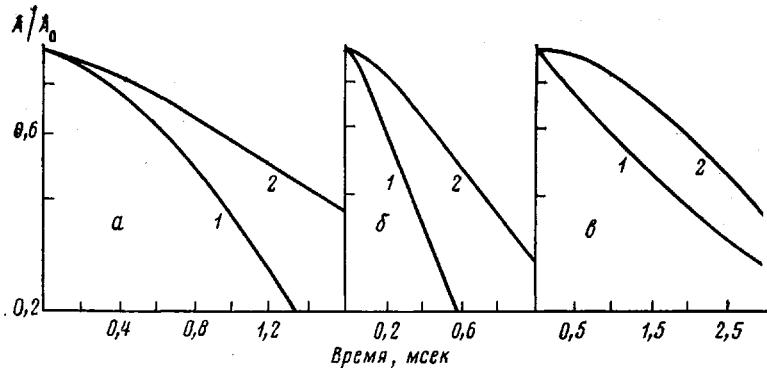


Рис. 3. Спады поперечной намагниченности (1) и солид-эхо (2) в исходном образце (а), в вытянутом (б) и набухшем (с)

Исходя из вышеизложенных представлений, легко объяснить эволюцию формы затухания поперечной намагниченности в наших экспериментах. Так, в слабосшитых полимерах расстояния между узлами сетки велики, $q_i \Delta \omega_0^2$ — малы, контактов между соседними цепями много и в связи с этим выполняется условие быстрого обмена между спин-системами, форма затухания поперечной намагниченности описывается выражением (1). При набухании в аprotонном растворителе величины $q_i \Delta \omega_0^2$ мало изменяются, но сильно уменьшается число контактов между цепями. Вследствие этого нарушается условие быстрого обмена и затухание описывается выражением (2). При растяжении число межцепных контактов мало изменяется, но сильно растут величины $q_i \Delta \omega_0^2$ из-за роста анизотропии растянутых цепей. Это приводит к нарушению условия быстрого обмена, и затухание описывается выражением (2). Кроме того, мы наблюдали превращение гауссовой формы затухания в лоренцеву при увеличении числа спиц в каучуке на два-три порядка, что также легко объясняется с вышеизложенными позиций. Отсюда можно сделать вывод, что изменение формы затухания поперечной намагниченности в спицких каучуках от гауссовой до лоренцевой обязано не появлению быстрых движений, а изменению в структуре спин-системы при сохранении статической природы уширения линий ЯМР. Последнее полностью объясняет результаты работы [2] о температурной независимости времен спин-спиновой релаксации в спицких полимерах.

Следует отметить, что в недавно вышедшей работе [13] авторы на основании анализа спектров ЯМР, полученных с вращением образца под магическим углом, пришли к выводу о статическом характере уширения линий ЯМР лоренцевой формы в спицком полистироле.

Авторы искренне благодарны Т. Н. Хазановичу и А. Р. Кесселю за полезное обсуждение результатов.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
24 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. P. Cohen-Addad, J. Chem. Phys.*, **60**, 2440, 1974.
2. *Ю. Я. Готлиб, М. И. Лишанский, В. А. Шевелев, И. С. Лишанский, И. В. Баланин,* Высокомолек. соед., **A18**, 2299, 1976.
3. *J. P. Cohen-Addad, R. Vogen, Phys. Rev. Letters*, **33**, 940, 1974.
4. *C. R. Dybowski, R. W. Vaughan, Macromolecules*, **8**, 50, 1975.
5. *В. Д. Федотов, В. М. Чернов*, Докл. АН СССР, **224**, 891, 1975.
6. *В. Д. Федотов, В. М. Чернов, Т. Н. Хазанович*, Высокомолек. соед., **A20**, 919, 1978.
7. *В. Д. Федотов, В. М. Чернов, С. И. Вольфсон*, Высокомолек. соед., **B20**, 679, 1978.
8. *В. Д. Скирда, А. И. Маклаков, Х. Шнайдер*, Высокомолек. соед., **A20**, 1442, 1978.
9. *В. Д. Федотов, Ю. К. Овчинников, Н. А. Абдрашитова, Н. Н. Кузьмин*, Высокомолек. соед., **A19**, 327, 1977; *В. Д. Федотов, Г. М. Кадиевский*, Высокомолек. соед., **A20**, 1565, 1978.
10. *Г. М. Кадиевский, В. М. Чернов, А. Ш. Агишев, В. Д. Федотов*, Сб. Некоторые вопросы физики жидкости, Казань, 1974, вып. 5, стр. 73.
11. *И. В. Александров*, Теория магнитной релаксации, «Наука», 1975.
12. *R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan*, **2**, 888, 1954.
13. *D. Doskočilova, B. Schneider, J. Jakeš, J. Magnes. Res.*, **29**, 79, 1978.

УДК 541.64:537.525

О ВОЗДЕЙСТВИИ ПЛАЗМЫ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТЕЙ НЕКОТОРЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

*Гильман А. Б., Хап А. А., Шифрина Р. Р.,
Колотыркин В. М., Козлов В. Т., Орлов В. А.*

Ранее нами было показано [1–3], что обработка поверхности эластомеров в плазме тлеющего разряда в атмосфере ряда мономеров и в воздухе позволяет добиться существенного увеличения адгезии резин к металлу (в 3–5 раз). Было также установлено, что под действием плазмы в резине на основе фторурглеводородного каучука СКФ-26 образуются свободные радикалы до $5 \cdot 10^{17}$ rad/g.

В данной работе были продолжены исследования воздействия плазмы на свойства поверхностей эластомеров: изучены происходящие одновременно под действием разряда деструкция и спшивание, приводящие к потере веса и изменению степени спшивки, а также изменение гидрофильности поверхности.

Установка и методика для обработки резин в плазме описаны нами в работах [2, 3]. Обработку проводили в тлеющем разряде в атмосфере воздуха, образцы помещали на электроде; условия горения разряда: напряжение ~800 В, плотность тока ~0,4 mA/cm², частота тока 1 кГц, давление 0,4 torr, время обработки 10–40 мин. Изменение веса фиксировали с помощью весов «Sartorius» с точностью ±0,000001 г.

В качестве объектов исследования были выбраны резины на основе натурального каучука (НК), нитрильного (СКН-26), этилен-пропиленового (СКЭП), силоксанового (СКТВ-1) и фторурглеводородного (СКФ-26) каучуков. Из рис. 1 видно, что потеря веса пропорциональна времени экспозиции исследованных резин в разряде; наиболее устойчива к воздействию