

**ИЗУЧЕНИЕ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯМР
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА,
НАПОЛНЕННОГО ФТОРОПЛАСТОМ**

***Дериновский В. С., Ярда Е. Р., Ланцов В. М.,
Закиров И. Н., Позамонтир А. Г., Мясникова М. П.***

Известно, что при наполнении полимеров вокруг частиц наполнителя образуются пограничные слои [1], свойства которых отличаются от свойств остальной части полимера [2]. Поскольку пограничные слои в значительной мере определяют характеристики наполненных композиций в целом, то изучение их представляет несомненный интерес. Одним из путей такого изучения является введение пластификатора и использование подвижности его молекул как «метки», которая несет информацию о состоянии различных областей полимера. Кроме того, исследование наполненных пластифицированных полимерных систем представляет интерес с точки зрения изучения поведения молекул пластификатора при наполнении.

Удобным методом, позволяющим изучать молекулярную подвижность как макромолекул, так и молекул низкомолекулярного вещества, является импульсный метод ЯМР, который успешно применяется для исследования пластифицированных [3] и наполненных полимеров, например для изучения наполненных каучуков [4–8]. Цель данной работы – изучение состояния молекул пластификатора и макромолекул при изменении количества инертного наполнителя на примере ПВА, содержащего 25 вес.% дигидрилфталата. В качестве наполнителя использовали фторопласт-4.

Образцы готовили на основе промышленного суспензионного ПВА с $M \approx 50\,000$ и пластификатора дигидрилфталата марки х.ч. Порошок фторопласта имел средний размер частиц $\sim 0,25$ мкм. Композиции готовили смешением компонентов при комнатной температуре, а затем вальцевали в течение 15 мин при 110°. Концентрация фторопласта изменялась в образцах от 0 до 100 вес. ч на 100 вес. ч. пластифицированной композиции.

Времена ядерной магнитной поперечной релаксации T_2 измеряли на лабораторном импульсном когерентном спектрометре на частоте 17 МГц. Величины T_2 определяли методами Хана, Карра – Парселла или по спаду свободной индукции.

Огибающие эхо-сигналов или спады свободной индукции $A(t)$ всех образцов, кроме исходного ПВА, имели сложную форму и до $\sim 70^\circ$ приближенно описывались функцией

$$A(t) = P_{2a} e^{-t/T_{2a}} + (1 - P_{2a}) f(t), \quad (1)$$

где P_{2a} – доля протонов, имеющих длинное время релаксации T_{2a} , $f(t)$ – сложная функция времени. Спад этой функции характеризовался постоянной T_{2b} , представляющей собой время, в течение которого значение функции уменьшалось в e раз. В исходном ПВА спад поперечной намагниченности также был неэкспоненциальным [9], поэтому время релаксации в этом образце определялось как T_{2b} .

В наполненном пластифицированном полимере затухание намагниченности при температурах, больших $\sim 70^\circ$, было подобным кривой, представленной на рис. 1, и аппроксимировалось функцией

$$A(t) = P_{2a} e^{-t/T_{2a}} + P_{2b}'' e^{-\pi t^{2/4} T_{2b}''} + P_{2b}' f(t), \quad (2)$$

где $P_{2a} + P_{2b}' + P_{2b}'' = 1$. Спад функции $f(t)$ характеризовался временем T_{2b}' , определяемым как описано выше. Заметим, что отличие $f(t)$ от экспоненциальной функции было небольшим. Выделение в спаде поперечной намагниченности функции с гауссовой формой линии поглощения ЯМР оказалось возможным, поскольку $T_{2b}'' \ll T_{2b}'$.

Таким образом, огибающая эхо-сигналов в образцах в зависимости от температуры и содержания наполнителя характеризовалась двумя или тремя временами поперечной релаксации T_{2i} , с соответствующими долями протонов P_{2i} .

Результаты температурных измерений времен поперечной релаксации наполненных образцов представлены на рис. 2 (кривые 2, 2', 2'' – 4, 4', 4''). Здесь же приведены аналогичные зависимости для исходного полимера (кривая 5) и ненаполненной пластифицированной композиции (кривые 1, 1'). Из рис. 2 следует, что начиная с температуры $\sim 60^\circ$ в исходном полимере происходит увеличение T_{2i} , свидетельствующее об акти-

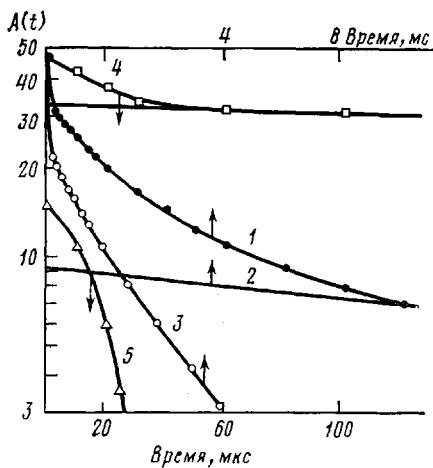


Рис. 1

Рис. 1. Выделение времен релаксации из кривой затухания поперечной намагниченности для образца ПВА+25 вес.% дибутилфталата+100 вес. ч. фторопласта-4 при 110° : 1 – кривая затухания намагниченности; 2 – прямая, соответствующая первому члену уравнения (2); 3 – разность экспериментальной кривой 1 и прямой 2; 4 – начальный участок кривой затухания; 5 – результат вычитания из кривой 4 суммы первого и второго слагаемых уравнения (2)

Рис. 2. Температурные зависимости времен поперечной релаксации T_{2a} (1–4), T_{2b}' ($1'-4'$) и T_{2b}'' ($2''-4''$) образцов, содержащих 0 (1, 1', 1''), 20 (2, 2', 2''), 50 (3, 3', 3'') и 100 (4, 4', 4'') вес. ч. фторопласта-4; 5 – T_2 исходного ПВА

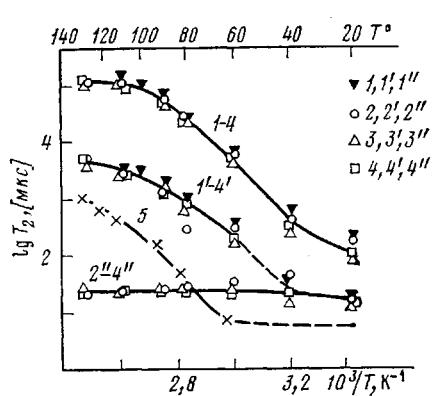


Рис. 2

вации сегментальной подвижности макромолекул. Для ненаполненной композиции во всем изученном интервале температур наблюдали два времени релаксации T_{2a} и T_{2b} , которые возрастают с увеличением температуры. Поскольку при всех температурах измеряемая доля протонов P_{2a} , релаксирующих с длинным временем T_{2a} , практически совпадает с расчетным значением 0,27, вычисленным из концентрационного соотношения (штриховая линия на рис. 3), то можно считать, что наблюдаемое T_{2a} характеризует подвижность молекул дибутилфталата, а T_{2b} – макромолекул. Рост времен поперечной релаксации с увеличением температуры обусловлен уменьшением наивероятных времен корреляции, характеризующих молекулярную подвижность компонентов.

Из рис. 2 видно также, что для всех наполненных образцов при температурах, больших $\sim 60-70^\circ$, характерно наличие трех времен T_2 . Наиболее длинные времена T_{2a} , используя оценку долей протонов P_{2a} (рис. 3, кривые 2–4), можно аналогично ненаполненной композиции объяснить подвижностью молекул дибутилфталата. Тогда времена релаксации T_{2b}' и T_{2b}'' (рис. 2, кривые 2'-4' и 2''-4'') должны быть обусловлены сегментальным движением макроцепей. Причем наиболее короткое T_{2b}'' характе-

ризует, по-видимому, поведение макромолекул в пограничных слоях, а более длинное T_{2b}' — макромолекул, не вошедших в пограничные слои (как, например, наблюдается в саженаполненных каучуках [6, 7]). Такое соотнесение T_{2b}' и T_{2b}'' подтверждается отсутствием короткого времени в исходном ненаполненном пластифицированном образце, а также линейным увеличением доли протонов P_{2b}'' (рис. 3, кривые 2''—4'') с увеличением концентрации наполнителя. Из измерений долей протонов P_{2b}'' следует, что в композициях, содержащих 20, 50 и 100 вес. ч. фторопласта-4, в пограничных слоях находится соответственно 9,5, 20 и 47,6 % полимера. Таким образом, релаксационные ЯМР-данные убедительно свидетельствуют о наличии пограничных слоев макромолекул в пластифицированных полимерах, наполненных инертным наполнителем.

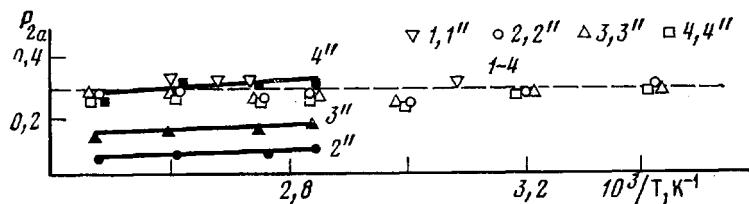


Рис. 3. Температурные зависимости долей протонов P_{2a} (1—4) и P_{2b}'' (2''—4'') образцов, содержащих 0 (1, 1''), 20 (2, 2''), 50 (3, 3'') и 100 (4, 4'') вес. ч. фторопласта-4. Пунктирная прямая — расчетное значение доли протонов пластификатора

Как следует из рис. 2, введение наполнителя практически не изменяет T_{2a} , т. е. не меняется состояние молекул дигидрофталата в образцах, несмотря на то что доля полимера, входящего в пограничные слои, с ростом содержания наполнителя увеличивается. Отсюда следует, что молекулы пластификатора имеют близкую подвижность как в пограничном слое, так и в остальной части полимера (во всяком случае в интервале температур, в котором T_{2a} монотонно возрастает). Такая одинаковость поведения молекул дигидрофталата позволяет предположить, что плотность упаковки макрочепей в обеих «фазах» полимера различается несущественно. О присутствии молекул пластификатора в пограничных слоях свидетельствует также тот факт, что подвижность макромолекул в этих слоях выше, чем в исходном ПВА ($T_{2b}'' > T_2$) при температурах ниже 70°.

Время релаксации T_{2b}' , характеризующее подвижность макромолекул, не вошедших в пограничные слои, также практически не изменяется с введением наполнителя. Поэтому можно предположить, что появление пограничных слоев при наполнении не приводит к изменению концентрации дигидрофталата в этих слоях и в остальной части полимера, поскольку при перераспределении пластификатора менялась бы его подвижность и подвижность макромолекул, а следовательно, и T_{2a} и T_{2b}' .

Из рис. 2 видно, что величины $T_{2b}'' \approx 20\text{--}25$ мкс и не зависят от температуры. Такие небольшие значения времен поперечной релаксации свидетельствуют, по-видимому, о сильном ограничении подвижности макромолекул в пограничных слоях. Из величин P_{2b}'' проведена оценка толщины пограничных слоев. Установлено, что эта толщина ~ 5 нм и не зависит от концентрации наполнителя. Заметим также, что с увеличением температуры, как и следовало ожидать, толщина слоев несколько уменьшается, поскольку величины P_{2b}'' монотонно падают.

Таким образом, введение инертного наполнителя не изменяет значительно состояния молекул пластификатора в пластифицированном полимере и приводит к появлению пограничных слоев макромолекул с ограниченной подвижностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lipatov Ju., Moisya E., Semenovich G. Study of molecular packing density in boundary layers of some polymers.— Polymer, 1975, v. 16, № 8, p. 582.
2. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 17, 88.
3. Маклаков А. И., Дериновский В. С. Изучение систем полимер — низкомолекулярное вещество методом ядерного магнитного резонанса.— Успехи химии, 1979, т. 48, с. 749.
4. Droste D. H., DiBenedetto A. T., Stejskal E. O. Multiple phases in filled polymers detected by nuclear spin relaxation studies.— J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, p. 187.
5. Roe R.-J., Davis D. D., Kwei T. K. Mobility of polymer segments adsorbed on solid as studied by pulsed NMR technique.— Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., 1970, v. 11, p. 1263.
6. Kaufman S., Slichter W. P., Davis D. D. Nuclear magnetic resonance study of rubber-carbon black interactions.— J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, p. 829.
7. Nishi T. Effect of solvent and carbon black species on the rubber-carbon black interactions studied by pulsed NMR.— J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, p. 685.
8. Cashell E. M., Douglass D. C., McBrierty V. J. The effects of magnetic susceptibility inhomogeneities on T_2 data from carbon black filled cis-Polybutadiene.— Polymer J., 1978, v. 10, p. 557.
9. Григорьев В. П., Маклаков А. И., Дериновский В. С. Изучение спектра времен корреляции в полимерах по спаду свободной ядерной индукции.— Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, с. 737.

Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
25.VII.1980

УДК 541.64:539.199

ПРИБЛИЖЕННЫЕ ФОРМУЛЫ ДЛЯ РАСЧЕТА ЧАСТОТ ЦЕПОЧЕЧНЫХ КОЛЕБАНИЙ КОНЕЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ С КОНЦЕВЫМИ ДЕФЕКТАМИ

Логвинова В. В., Кумпаненко И. В., Энтелис С. Г.

Известно, что в системе нормальных координат повторяющегося звена (НКПЗ) колебания полимерной цепи с дефектным звеном на конце могут быть описаны совокупностью систем связанных осцилляторов [1]. В рамках этого описания взаимодействие между различными системами осуществляется через концевые дефектные осцилляторы. При условии выполнения определенных соотношений между параметрами дефектных и недефектных осцилляторов и постоянными взаимодействия можно выделить набор мод полимерной молекулы, моделируемый простой системой связанных осцилляторов с дефектным осциллятором на конце. Для такой системы ранее [2] нами было получено с помощью метода матриц переноса выражение, связывающее частоты ω_k и фазы θ_k цепочечных колебаний с учетом ближайших взаимодействий

$$\omega_k^2 = a_0 + 2a_1 \cos \theta_k, \quad (1)$$

где a_0 — квадрат частоты недефектного осциллятора, a_1 — постоянная взаимодействия между осцилляторами.