

УДК 541.64:536.4:543.422.23

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ ФТОРОПЛАСТОВ
ПО СИГНАЛУ СВОБОДНОЙ ИНДУКЦИИ ЯМР**

*Темников А. Н., Федотов В. Д., Логунов В. М.,
Финкель Э. Э.*

В интервале температур $-120\text{--}120^\circ$ проведен многокомпонентный анализ формы сигнала свободной индукции фторопластов трех промышленных марок: Ф-2, Ф-2М и Ф-42. Полученные результаты рассмотрены в рамках трехфазной модели структуры полимера.

Изучению структуры фторопластов посвящено много работ, в том числе основанных на методах рентгеновской дифракции и электронографии. Благодаря этому подробно изучена их кристаллическая структура: определены параметры элементарных ячеек и пространственные группы кристаллов, конформация и коэффициенты упаковки молекул в кристаллах [1]. В то же время сведения о фазовой структуре этих полимеров ограничены; как правило, сообщаются лишь значения степени кристалличности K [2, 3]. С другой стороны, известно, что импульсный метод ЯМР в силу своих специфических особенностей может в некоторых случаях дать более подробную информацию о фазовой структуре. Так, в работах [4, 5] на примере исследования ЯМР в ПЭ и ПЭТФ было показано, что для описания всей совокупности данных импульсного ЯМР эксперимента в частично-кристаллических полимерах необходимо и достаточно привлечь трехфазную модель структуры, включающую кристаллическую, аморфную и промежуточную фазы. В этих работах было установлено, что детальную информацию о фазовой структуре наиболее просто можно получить из многокомпонентного анализа сигнала свободной индукции (ССИ), в основе которого лежат следующие принципы: 1) каждой структурной фазе соответствует определенная компонента ССИ, относительная интенсивность которой P равна процентному весовому содержанию данной фазы в образце при условии равномерного распределения резонирующих ядер по всей длине макромолекулы; 2) сигнал кристаллической фазы при низких температурах имеет форму затухающих осцилляций; выбор функции, используемой для описания этой компоненты ССИ, должен быть обоснован для каждого отдельного полимера; 3) некристаллические компоненты ССИ имеют при низких температурах гауссову форму, переходящую при повышении температуры в экспоненциальную; 4) разделение компонент ССИ, особенно некристаллических, наиболее просто выполняется при повышенных температурах, когда их характеристические постоянные (времена спин-спиновой релаксации T_2 или вторые моменты σ) значительно различаются; при этом компонента с наиболее длинным T_2 (или с наименьшим σ) всегда относится к аморфной фазе.

В данной работе мы в широком интервале температур изучим форму ССИ ряда промышленных фторопластов с целью получения информации об их фазовой структуре.

Измерения проводили на импульсном релаксометре ЯМР, работающем на частоте 21,5 МГц [6, 7]. Исследовали промышленные образцы фторопластов: ПВДФ Ф-2 и два сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена с соотношением мономеров $\sim 90 : 10$ (Ф-2М) и $\sim 50 : 50$ (Ф-42) [8]. Молекулярная масса образцов составляет $\sim 10^5$. Полидисперсность образцов неизвестна. Образцы были закристаллизованы из расплава при комнатной температуре и отожжены при 130° в течение 6 ч.

На рис. 1 представлены типичные сигналы ССИ, полученные при различных температурах для образца Ф-2М, и результаты их анализа. Раз-

деление ССИ на компоненты, описывающиеся известными эмпирическими функциями, удалось осуществить в трех температурных областях. Для Ф-2М это $\sim -120 \text{--} -70^\circ$ (область 1), $-10 \text{--} 30^\circ$ (область 2) и $60 \text{--} 120^\circ$ (область 3).

При самых низких температурах сигнал может быть описан суммой двух компонент (рис. 1, а)

$$A_1(t) = P_{11} \exp\left(-\frac{\sigma_{11} t^2}{2}\right) + P_{21} \exp\left(-\frac{a^2 t^2}{2}\right) \cos bt$$

при $a^2 + b^2 = \sigma_{21}$.

Оscиллирующая компонента ССИ, являющаяся сигналом от кристаллической фазы, в данном случае описывается функцией, представляющей

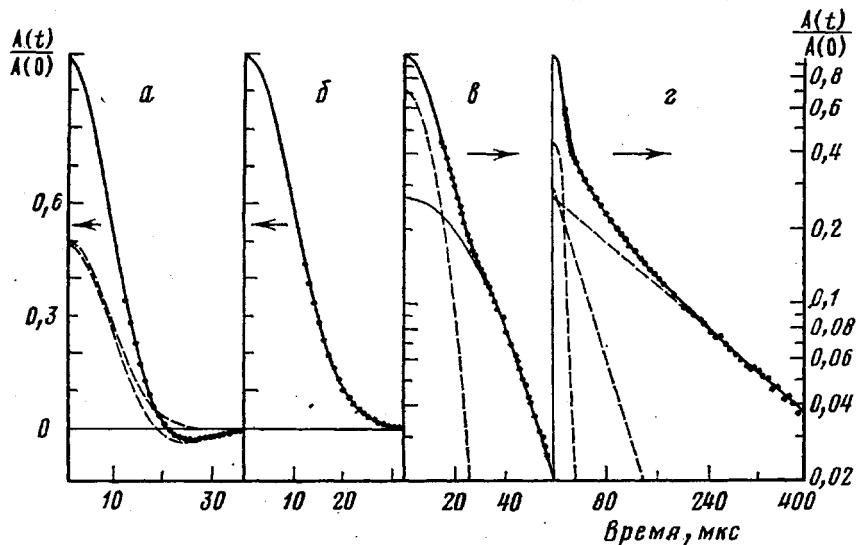


Рис. 1. Типичные ССИ Ф-2М при -100 (а), -35 (б), 26 (в) и 100° (г). Сплошные линии построены по формулам, приведенным в статье. Штриховыми линиями показаны отдельные компоненты ССИ

собой фурье-образ пейковского дублета — линии поглощения, наблюдаемой в системах, содержащих пары взаимодействующих спинов [9] — $\exp(-a^2 t^2/2) \cos bt$. Параметры этого сигнала имеют определенный физический смысл. Так, величины σ_{21} и $2b$ неплохо согласуются с теоретическими величинами второго момента для кристалла ПВДФ, рассчитанного в работе [10], и расщепления пейковского дублета для группы CH_2 , равными $19,9 \text{ Э}^2$ и $8,3 \text{ Э}$ соответственно.

Особенность температурного поведения ССИ фторопластов — превращение формы кристаллической компоненты в гауссову задолго до температуры плавления полимера. Это осложняет анализ ССИ в области температур $-70 \text{--} -10^\circ$, где сигналы различных фаз совпадают по форме и близки по длительности. В этой области ССИ можно удовлетворительно описать единственной гауссовой функцией (рис. 1, б), второй момент которой близок к значению σ_{11} .

При температурах выше -10° (область 2) вновь становится возможным разделение ССИ на две компоненты (рис. 1, в)

$$A_2(t) = P_{12} \exp\left(-\frac{\sigma_{12} t^2}{2}\right) + P_{22} \exp\left(-\frac{\sigma_{22} t^2}{2}\right)$$

Следует отметить, что относительные интенсивности компонент в данном случае не совпадают с полученными при низких температурах.

В области температур $30 \text{--} 60^\circ$ происходит изменение формы сигнала не-кристаллической фазы от гауссовой к лоренцевой. Анализ ССИ в этой области на данном этапе исследования не проводится, так как для корректно-

го описания компонент необходимо ввести более сложные функции, учитывающие наличие спектра времен корреляции [11].

Наконец, при самых высоких температурах (область 3) ССИ хорошо описывается суммой трех компонент (рис. 1, г)

$$A_3(t)=P_{13} \exp\left(-\frac{t}{T_{2^{13}}}\right)+P_{23} \exp\left(-\frac{t}{T_{2^{23}}}\right)+P_{33} \exp\left(-\frac{\sigma_{33} t^2}{2}\right)$$

Для приведенных на рис. 1 кривых численные значения параметров, входящих в эти уравнения, таковы

$$\begin{aligned} P_{11}=0,5, \sigma_{11}=16,4 \text{ э}^2, P_{21}=0,5, \sigma_{21}=19,6 \text{ э}^2, b^2=12 \text{ э}^2 \\ P_{12}=0,27, \sigma_{12}=2,1 \text{ э}^2, P_{22}=0,73, \sigma_{22}=15,6 \text{ э}^2 \\ P_{13}=0,27, T_{2^{13}}=200 \text{ мкс}, P_{23}=0,28 \\ T_{2^{23}}=53 \text{ мкс}, \sigma_{33}=12,1 \text{ э}^2, P_{33}=0,45 \end{aligned}$$

При этом был использован следующий принцип индексации величин. Индексами обозначены номера компонент в порядке убывания их длительности и номер температурной области. Так, например, P_{11} и σ_{11} — относительная интенсивность и второй момент самой длинной компоненты ССИ, наблюдаемой в первой области температур, $T_{2^{23}}$ — время спин-спиновой релаксации, характеризующее вторую по длительности компоненту ССИ в третьей температурной области.

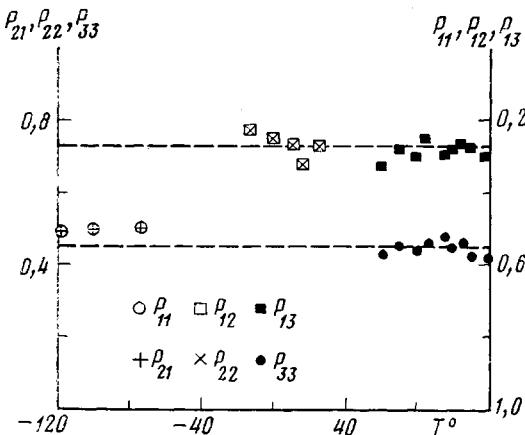


Рис. 2. Температурные зависимости относительных интенсивностей компонент ССИ $\Phi\text{-2М}$

Таким образом, в зависимости от температуры в сигнале свободной индукции может быть выделено различное число компонент. Возникает вопрос о связи этих компонент друг с другом и со структурными фазами образца. Рассмотрим температурные зависимости полученных величин P_{ik} , представленные на рис. 2. Видно, что внутри каждой температурной области, где возможно разложение ССИ на компоненты, значения P_{ik} практически не меняются. Кроме того, экспериментальные точки достаточно хорошо укладываются на две прямые линии, построенные на основании данных, полученных в высокотемпературной области, причем $P_{21}=P_{33}$, а $P_{12}=P_{13}$. Это позволяет предположить, что во всем исследованном интервале температур справедлива модель трехфазной структуры с $P_{kp}=P_{33}$, $P_n=P_{23}$, $P_a=P_{13}$, где P_{kp} , P_n и P_a — доли кристаллической, промежуточной и аморфной фаз в структуре полимера. Действительно, равенство $P_{21}=P_{33}$, связывающее относительные интенсивности осциллирующей компоненты ССИ при низких температурах и наиболее короткой компоненты при высоких температурах, свидетельствует о постоянстве содержания в образце кристаллической фазы. Как показывает равенство $P_{12}=P_{13}$, содержание аморфной фазы в образце также не изменяется в широком интервале температур. Можно допустить, следовательно, наличие при этих температурах и промежуточной фазы. Относительная интенсивность соответствующей компоненты ССИ равна расстоянию между указанными на рис. 2 прямыми.

ми, выраженному в единицах вертикальной шкалы, в данном случае — P_{23} . Невозможность выделения промежуточной компоненты при низких и средних температурах с учетом равенства $\sigma_{11} \approx \sigma_{22}$ объясняется тем, что ее форма и второй момент при этих температурах близки к соответствующим характеристикам либо аморфной (область 1), либо кристаллической (область 2) компонент ССИ. При этом наблюдается суммарный сигнал, удовлетворительно описывающийся единственной функцией с $P_{11}=P_{13}+P_{23}=P_a+P_n$ или с $P_{22}=P_{33}+P_{23}=P_{kp}+P_n$.

В таблице приведены параметры фазовой структуры образцов фторопластов различных марок. Здесь же для сравнения приведены значения степени кристалличности K аналогичных образцов, заимствованные нами из литературы [3]. Как видно из таблицы, величины P_{kp} и K находятся в удовлетворительном согласии. Они близки для различных образцов и

Параметры фазовой структуры фторопластов различных марок

Фторопласт	P_a	P_n	P_{kp}	$K, \%$
Ф-2	0,40	0,18	0,42	42–51
Ф-2М	0,27	0,28	0,45	42–51
Ф-42	0,20	0,28	0,52	59–65

незначительно возрастают от Ф-2 к Ф-42. В противоположность этому различия в структуре некристаллических частей образцов более существенны. Так, содержание аморфной фазы при переходе от Ф-2 к Ф-42 падает в 2 раза.

В данной работе практически не обсуждается поведение величин T_2 и σ , характеризующих структуру и молекулярную подвижность в каждой отдельно взятой фазе. Подробное рассмотрение этих параметров, позволяющее существенно уточнить характер каждой фазы и их взаимосвязь, будет проведено в дальнейшем в работе, посвященной молекулярной динамике фторопластов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гальперин Е. Л. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 11, с. 803.
2. Гальперин Е. Л., Космынин Б. П., Смирнов В. К. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 8, с. 1880.
3. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласти. Л.: Химия, 1978.
4. Федотов В. Д., Абдрашитова Н. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 624.
5. Федотов В. Д., Кадиевский Г. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1565.
6. Кадиевский Г. М., Чернов В. М., Агишев А. Ш., Федотов В. Д. В кн.: Тр. Казанск. пед. ин-та, 1975, вып. 5, с. 73.
7. Темников А. Н., Федотов В. Д. Приборы и техника эксперимента, 1980, № 5, с. 151.
8. Малкевич С. Г., Черешкевич Л. В., Наумова Э. К., Дмитриева Н. С., Стаборовская Н. Г., Львова Н. Г., Кочкина Л. Г., Макеенко Т. Г., Ерохова В. А., Михайлова Н. Е. Пласт. массы, 1970, № 5, с. 13.
9. Wilson C. W., Pake C. F. J. Polymer Sci., 1953, v. 10, № 5, p. 503.
10. Lando I. B., Olf H. G., Peterlin A. J. Polymer Sci. A, 1966, v. 4, № 3, p. 941.
11. Чернов В. М., Федотов В. Д. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 932.

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

Поступила в редакцию
19.II.1982

Всесоюзный научно-исследовательский
институт кабельной промышленности

DETERMINATION OF PHASE STRUCTURE OF FLUOROPLASTS ACCORDING THE SIGNAL OF NMR FREE INDUCTION

Temnikov A. N., Fedotov V. D., Logunov V. M., Finkel' E. E.

Summary

The multicomponent analysis of the shape of the signal of free induction of three industrial fluoroplasts: F-2, F-2M, F-42 has been performed in the -120-120° temperature range. The results obtained were discussed in the framework of the three-phase model of the polymer structure.