

УДК 541.64:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА НАПОЛНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Гайсин Н. К., Каашаев Р. С., Коряков В. И.

Импульсным методом ЯМР с использованием методики спин-эха на частоте 21 МГц получены температурные зависимости времени спин-решеточной T_1 и спин-спиновой релаксации T_2 в образцах ПЭНП, наполненного дисперской сажей, порошками алюминия и бронзы. В температурном интервале 200–450 К в образцах обнаружено наличие двух фаз характеризуемых различной степенью заторможенности движения макромолекул. В температурной зависимости времени спин-спиновой релаксации наблюдали области резкого изменения T_2 . Сделаны выводы о влиянии природы и количества содержания наполнителя на температурную зависимость времени релаксации.

Проблема получения полимеров с новыми модифицированными свойствами путем введения добавок твердых веществ – в настоящее время весьма актуальная задача [1].

Представляет интерес исследовать кинетику изменения степени молекулярной подвижности ПЭНП при различных содержаниях наполнителя в зависимости от температуры. Импульсный метод ЯМР обладает в этом отношении широкими возможностями.

Измерения времени спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации проводили на установке спинового эха [2] на частоте 21 МГц, прошедшей метрологические испытания в соответствии с ГОСТ 8.001-71. Для измерений T_1 была использована последовательность импульсов $90^\circ - \tau - 90^\circ$. Для измерения времен спиновой релаксации использовали методику Хана и Карра – Парселла. Измерения проводили в интервале температур 200–450 К.

Исследовали образцы ПЭНП марки 18303-120 по ГОСТ 16.337-77, наполненного техническим углеродом марки ПМ-15 (ГОСТ 78-85-77) в соотношении 5, 10, 15, 20, 25, 30 вес.% сажи, порошком Al марки ПАВ (ГОСТ 54-94-71) в соотношении 20, 25, 35, 35 вес.% Al и порошком бронзы марки БПК (ТУ 48-08-49-6-71) в соотношении 35, 40 и 75 вес.% бронзы.

Образцы получали путем механического перемешивания. Формировали гранулы с диаметром $4 \pm 0,2$ мм. Гранулы сушили при $60\text{--}70^\circ$ в течение 30–40 мин.

Результаты измерений времени релаксации для образцов ПЭНП и его композиции приведены на рис. 1–3.

Особенностью полученных температурных зависимостей является наличие в большинстве образцов широкого минимума T_1 , характерного для широкого спектра времени корреляции τ_c . В ряде случаев (рис. 1, a) наблюдается два слабо выраженных минимума T_1 . В образце ПЭНП+40% бронзы (рис. 3) удается выделить два значения T_1 , относящихся к разным фазам. Во всех образцах $T_1 > T_2$.

Температурные зависимости времени спин-спиновой релаксации T_2 характеризуются резкими изменениями этого параметра.

ПЭНП. Результаты исследования ПЭНП без наполнителя и с наполнителем методом ЯМР с использованием методики Карра – Парселла указывают на наличие в них спин-обменного процесса. Это проявляется в зависимости формы огибающей амплитуд сигналов эхо от $\tau_{\text{кп}}$ – интервала между 180° – импульсами. Спин-обменный процесс свидетельствует о молекулярном обменном процессе перехода из одной фазы в другую. Поэтому при измерениях времени релаксации мы выбирали время $\tau_{\text{кп}}$, при котором исчезало влияние обмена спинами на времена релаксации. Об отсутствии

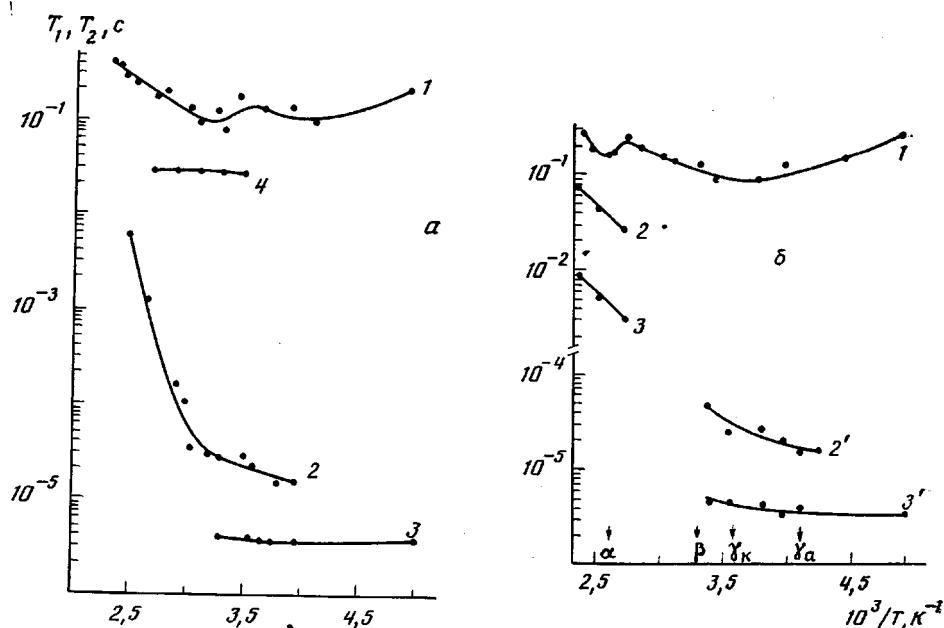


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость времен релаксации T_1 (1) и T_2 (2, 2', 3, 3') для ПЭНП (а) и композиции ПЭНП + 25% сажи (б)

Рис. 2. Зависимость двух значений спин-спиновой релаксации T_2 от содержания наполнителя ПЭНП при 140° (1, 1') и 70° (2, 2'); 1, 1' соответствуют значениям кривой 2, а 2, 2' — кривой 3 на рис. 1

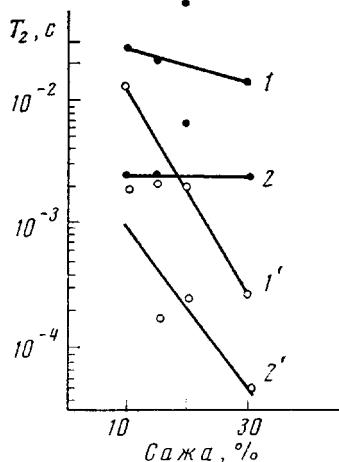


Рис. 2

влияния обмена на спад огибающей амплитуд эхо свидетельствует неизменность формы этой огибающей при дальнейшем увеличении частоты посылки 180° импульсов (или уменьшении $\tau_{\text{пп}}$).

На кривой температурной зависимости времен спин-решеточной релаксации имеется два минимума T_1 (рис. 1, а). По-видимому, эти минимумы связаны со спектром времен корреляции [3], распределенных около двух значений τ_c , характеризующих две фазы: аморфную и кристаллическую. Минимум T_1 аморфной фазы достигается при более низких (240°) температурах, а кристаллической фазы при более высоких (313°), что естественно ввиду заторможенности молекулярного движения в кристаллической фазе. Во всем температурном интервале измерений наблюдается два времени T_2 (кривая 2 и 3), а в интервале температур 285–308 К появляется третье время T_2 (кривая 4). Очевидно, это значение T_2 соответствует протонам подвижных концевых метильных групп. В целом зависимость T_2 от температуры характеризуется поэтапным увеличением молекулярной подвижности, что на зависимости времен релаксации от температуры проявляется в виде ряда релаксационных переходов.

ПЭНП+сажа. Температурные зависимости T_1 и T_2 для композиции ПЭНП+сажа аналогичны их зависимостям в ненаполненном ПЭНП. Здесь

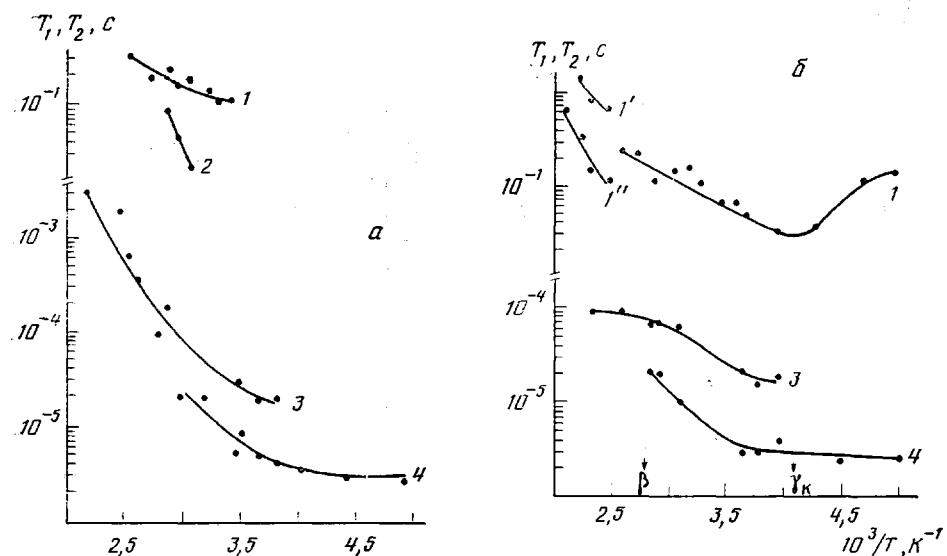


Рис. 3. Температурная зависимость времен релаксации T_1 (1, 1', 1'', 2) и T_2 (3, 4) для композиций ПЭНП+35% Al (а) и ПЭНП+40% бронзы (б)

также наблюдаются резкие изменения T_2 , хотя в ряде образцов они выражены менее четко. В целом они смешены в сторону более высоких температур по сравнению с ненаполненным ПЭНП. Следует также отметить более широкие температурные интервалы существования в наполненном ПЭНП кристаллической (200–360 К) и аморфной (250–450 К) фаз по сравнению с ненаполненным ПЭНП (соответственно 200–300 и 200–250 К). Из анализа кривых температурной зависимости времени релаксации для композиции ПЭНП+сажа можно сделать вывод о том, что типы движений полимерных цепей, приводящие к спиновой релаксации протонов в ненаполненном ПЭНП сохраняются и в наполненном образце. Изменяются только температуры, при которых они становятся эффективными в релаксации спинов.

В таблице приведены значения $T_{1\min}$ в минимуме зависимости T_1 для образцов ПЭНП+сажа, а также значения температур, при которых появляются данные минимумы. Из данных, приведенных в таблице, довольно явно проявляется тенденция к смещению их в область более высоких температур по мере увеличения содержания наполнителя. Это свидетельствует о все большем увеличении заторможенности движения макромолекул в наполненном ПЭ, что возможно, связано с образованием надмолекулярных структур на границе раздела фаз полимер – наполнитель в результате адсорбции отдельных фрагментов и концевых групп на поверхности наполнителя. Может также сказываться и влияние геометрического фактора – ограничение интенсивности молекулярного движения частицами наполнителя. Это приводит к уширению минимума T_1 вследствие уширения спектра времени корреляции τ_c [3], а также к их слабому разрешению.

Зависимость T_2 от содержания наполнителя (сажи) представлена на рис. 2. Видно, с увеличением содержания наполнителя от 10 до 30% зна-

Температурные зависимости времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации в образцах ПЭНП

Образец	$T_{1\min}$, мс	T , К	$T_{1\min2}$, мс	T , К
ПЭНП	120	313	110	240
ПЭНП + 5% сажи	130	357	90	244
ПЭНП + 10% сажи	60	357	—	—
ПЭНП + 20% сажи	—	—	90	278
ПЭНП + 25% сажи	160	382	80	276
ПЭНП + 30% сажи	—	—	80	286

чения T_2 при 343 К уменьшаются на два порядка. Из этого можно заключить, что увеличение содержания наполнителя резко ограничивает подвижность цепей макромолекул в наполненном ПЭ.

ПЭНП+алюминий, бронза. Введение порошков алюминия и бронзы с тальком еще больше усложняет картину температурной зависимости T_1 и T_2 . В образцах наблюдается сильное уширение и отсутствие двух минимумов T_1 . В образцах ПЭНП+35% Al и ПЭНП+40% бронзы (рис. 3) наблюдается появление двух времен в высокотемпературной области. Это происходит при температуре близкой к температуре плавления образца и свидетельствует о возникновении неоднородности образца за счет распада его на две фазы.

Таким образом в наполненных образцах ПЭНП наблюдается широкий минимум T_1 , характерный для целого спектра движений макромолекул. В ряде случаев наблюдается два слабо выраженных минимума T_1 , свидетельствующих о двух преимущественных типах движения макромолекул. В высокотемпературной области некоторых образцов можно выделить два времени T_1 , относящихся к двум фазам ПЭ.

В исследуемом температурном интервале обнаружено одновременно два, иногда три времени спин-спиновой релаксации T_2 , при этом во всех образцах наблюдается скачкообразное изменение T_2 , значения которых смещены в наполненных полимерах в область высоких температур.

В образцах ПЭНП с сажей с ростом содержания наполнителя проявляется тенденция к смещению минимумов T_1 в область высоких температур, что возможно свидетельствует об ожесточении цепей полимера и может быть обусловлено образованием надмолекулярных структур на поверхности наполнителя.

В целом влияние наполнителя на молекулярную подвижность цепей ПЭ проявляется в большей степени при низких температурах, чем при высоких.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Физикохимия наполненных полимеров. Кнев, 1967.
2. Кадиевский Г. М., Чернов В. М., Агишев А. Ш., Федотов В. Д. // Некоторые вопросы физики жидкостей. Казань. 1974. № 5. С. 23.
3. McCall D. W., Douglas D. S., Anderson E. W. // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. P. 360.

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

Поступила в редакцию
28.V.1986.

IMPULSE NMR STUDY OF FILLED POLYETHYLENE

Gaisin N.K., Kashaev R.S., Koryakov V.I.

Summary

The temperature dependences of times of spin-lattice T_1 and spin-spin relaxation T_2 in LDPE samples filled with dispersed carbon black, powdered aluminium and bronze have been obtained by impulse NMR method using spin-echo technique. In the 200-450 K range the existence of two phases characterized by different retardation of macromolecules motion was shown. On the temperature dependence of T_2 the regions of its sharp change were observed. The effect of the nature and amount of a filler on temperature dependences of relaxation times was concluded.