

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СОСТАВА
НА ФОРМУ СПАДА ПОПЕРЕЧНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ ЯМР
В КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ**

Филиппов А. В., Смирнов В. С., Гиматдинов Р. С.,
Шибанов Ю. Д.

Анализ надмолекулярной структуры полимерных смесей — трудная задача, заставляющая либо привлекать новые методы, либо выявлять новые закономерности при исследовании традиционным методом. В работе сообщается о зависимости формы спада поперечной намагниченности ЯМР от температуры кристаллизации и состава в смеси кристаллизующегося и некристаллизующегося полимеров.

Исследовали смеси ПЭО с $M_n=2 \cdot 10^4$ и атактического полипропиленоксида (ППО) с $M_n=425$ — (ППО-425) (смесь I) и 1025 — (ППО-1025) (смесь II). Компоненты смеси I совместимы в расплаве при любых концентрациях ППО и температурах. Компоненты смеси II несовместимы в расплаве при температурах кристаллизации T_k . Образцы для исследования плавили и после механического перемешивания выдер-

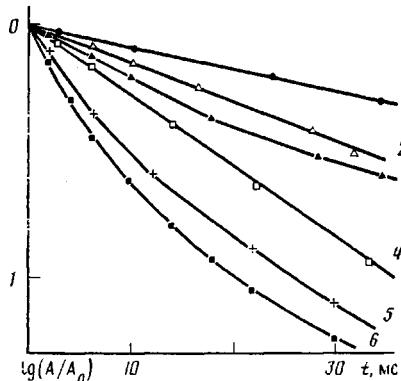


Рис. 1

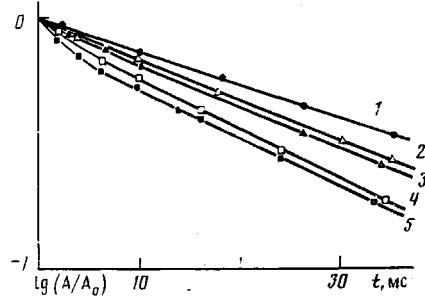


Рис. 2

Рис. 1. Спады поперечной намагниченности в ППО-425 (1) и аморфных областях смеси I, закристаллизованной при 50 (2, 3) и 20° (4–6). $\tau=0,2$ (2, 4), 1 (5) и 4 мс (3, 6). A и A_0 — амплитуды сигнала в момент времени t и в момент приложения импульской последовательности

Рис. 2. Спады поперечной намагниченности в ППО-1025 (1) и аморфных областях смеси II, закристаллизованной при 50 (2, 3) и 20° (4, 5). $\tau=0,2$ (2, 4) и 4 мс (3, 5)

живали при 80° в течение 2 ч. Затем кристаллизовали в ячейке термостата при $T_k=20-50^\circ$. Исследования выполняли на ЯМР-релаксометре с резонансной частотой протонов 19,5 МГц при 30°. Регистрировали спады свободной индукции и огибающие спиновых эхо в последовательности Карра — Парселла — Мейбума — Гилла. Интервал между 180-градусными импульсами τ изменяли от 0,2 до 4 мс. Кривая спада свободной индукции представляет собой наложение быстро релаксирующего и медленно релаксирующего компонентов, характеризующих релаксацию в кристаллических и аморфных областях соответственно. Относительная амплитуда быстро релаксирующего компонента определяет значение динамической степени кристалличности [1], которая в нашем случае была бы не более чем на 5% меньше концентрации протонов ПЭО в смеси и не зависела от T_k . В работе анализируется только медленно релаксирующий компонент спада поперечной намагниченности, который представляет собой огибающую спиновых эхо и характеризует, как уже отмечалось, ЯМР в аморфных областях смеси.

На рис. 1 приведены кривые спада поперечной намагниченности для чистого ППО-425 в смеси I, содержащей 13% ППО, закристаллизованных при 20 и 50° при различных τ . Форма кривой для чистого ППО-425 не зависит от τ и является экспоненциальной при уменьшении амплитуды

эхо на порядок, о чем свидетельствует его линейность в полулогарифмических координатах. В то же время оказалось, что форма кривой в смеси зависит от T_k и отличается от наблюдавшейся для чистого ППО. Понижение T_k ведет к усилению зависимости формы кривой от τ . При малых τ (0,2 мс) кривая спада близка к экспоненте, при увеличении τ — все более отклоняется от экспоненциальной зависимости. Подобные особенности изменения формы кривой спада поперечной намагниченности типичны для исследуемых смесей при всех концентрациях ППО, однако при прочих равных условиях они в большей степени проявляются в смесях с меньшей концентрацией.

На рис. 2 приведены данные для чистого ППО-1025 и для смеси II с 13% ППО. Для этой смеси наблюдаются качественно подобные эффекты, как и для смеси I при такой же концентрации ППО, но выраженные в значительно меньшей степени.

Приведенные зависимости характеризуют поперечную релаксацию в чистом ППО и аморфных фазах смесей I и II. Различие формы спадов для разных T_k и зависимость от τ наблюдаются только при наличии кристаллической фазы. Следовательно, наблюдавшиеся эффекты — результат влияния кристаллических областей ПЭО. Известно, что в подобных системах структура в закристаллизованном состоянии контролируется действующими при T_k термодинамическими и кинетическими факторами. При этом между фазами образуются переходные области. Толщина этих областей может достигать значительной величины [2]. В то же время известно, что при понижении T_k уменьшаются размеры кристаллических надмолекулярных образований [3]. Вероятно, причиной, приводящей к зависимости формы кривой спада от T_k и τ , является различие характера молекулярного движения в областях аморфной фазы, не взаимодействующих с кристаллитами и в прилегающих к кристаллитам межфазных областях. В этом случае изменение формы спада и увеличение зависимости от τ при понижении T_k отражают увеличение доли межфазного слоя в общем объеме смеси, что может происходить вследствие как увеличения толщины слоя, так и повышения дисперсности смеси. Из рис. 1 и 2 видно, что форма спада в большей степени изменяется для смеси I, чем для смеси II. По-видимому, это связано с тем, что распределение компонентов, характерное для закристаллизованной смеси II, происходит в определенной степени еще до кристаллизации в ходе жидкостного расслоения и в меньшей мере определяется факторами, зависящими от T_k .

ЛИТЕРАТУРА

1. Слоним И. Я., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М., 1966. С. 168.
2. Липатов Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1978, Т. 20, № 1. С. 8.
3. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. М., 1979. С. 24.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
12.X.1987