

УДК 541.64 : 543.422.23

## ИЗУЧЕНИЕ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯМР

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

В образцах наполненного слюдой ПММА изучены времена поперечной магнитной релаксации в зависимости от температуры и концентрации наполнителя. В ПММА обнаружены две фазы протонов с различной величиной сегментальной подвижности. Частицы наполнителя эффективно затормаживают, а молекулы пластификатора пластифицируют обе фазы полимера. Даны оценки толщины пограничных слоев в зависимости от концентрации наполнителя и пластификатора.

Работа посвящена изучению особенностей сегментального движения в наполненной полимерной системе. В отличие от предыдущих исследований [1, 2] основное внимание в ней уделяется рассмотрению влияния гибкости полимерной цепи на поведение макромолекул в межфазных слоях в зависимости от концентрации активного наполнителя. Исследование проводится на примере наполненного слюдой ПММА. Интенсивность межмолекулярных взаимодействий варьировали, вводя в полимер пластификатор.

Образцы готовили на основе промышленного атактического ПММА с  $M \sim 1,5 \cdot 10^5$ , в который вводили частицы слюды типа мусковит с размером частиц 15–100 мкм. Концентрация наполнителя 0–100 вес. ч. Кроме того, исследовали композиции с ДБФ квалификации х. ч. Образцы ПММА+слюда готовили вальцеванием на электровальцах в течение 10 мин при 170–180°. Композиции ПММА+ДБФ+слюда готовили так же, но при 160–170°. Затем образцы прессовали на гидравлическом прессе в рамках при  $\geq 150^\circ$ .

Времена поперечной магнитной релаксации  $T_2$  измеряли на лабораторном импульсном спектрометре ЯМР на частоте 17 МГц по спаду свободной индукции или методом Хана. Затухание поперечной намагниченности в общем случае было сложным и, в зависимости от температуры, представляло результат наложения трех компонентов, соответствующих трем лоренцевым или двум лоренцевым и одной гауссовой формам линии поглощения. Наиболее подвижная фаза протонов с населенностью  $P_{2a}$  характеризовалась большим временем релаксации  $T_{2a}$ , фаза с промежуточной подвижностью протонов населенностью  $P_{2b}$  и временем релаксации  $T_{2b}$ , а фаза с наименее подвижными протонами соответственно  $P_{2c}$  и  $T_{2c}$ . При этом  $P_{2a} + P_{2b} + P_{2c} = 1$ . Так как при всех изученных температурах измеряемые величины  $P_{2a}$  в основном совпадают с расчетными долями протонов молекул пластификатора, времена  $T_{2a}$  характеризуют подвижность молекул ДБФ и поэтому в данной работе рассматриваться не будут.

На рис. 1 представлены результаты исследования поперечной релаксации в исходном полимере. Видно, что при  $>120^\circ$  наблюдаются два времени релаксации,  $T_{2b}$  и  $T_{2c}$ , различающихся на порядок. Справедливость разделения спадов намагниченности на две компоненты подтверждается наличием обмена намагниченностью между ними по механизму спиновой диффузии, который при 180° характеризуется скоростью 0,3 кГц. Эти данные получены с помощью экспериментов по методу Гольдмана – Шена [3]. Предполагается, что наличие двух фаз протонов с различной подвижностью в ПММА обусловлено структурной гетерогенностью. К аналогичному выводу приходят исследователи [4] из анализа данных ЭПР и вторых моментов линии поглощения ЯМР широких линий. Следует добавить, что две фазы регистрируются методом ЯМР и в ПВХ, в том числе и в пластифицированном ПВХ [5, 6], однако природа этих фаз до конца

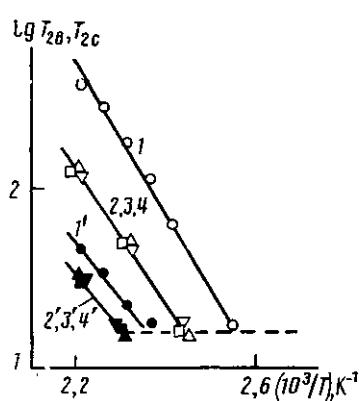


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости времен релаксации  $T_{2b}$  (1–4) и  $T_{2c}$  ( $1'-4'$ ) образцов наполненного ПММА, содержащих 0 (1,  $1'$ ), 20 (2,  $2'$ ), 50 (3,  $3'$ ) и 100 вес. ч. слюды ( $4$ ,  $4'$ ). Здесь и на рис. 2–4 времена релаксации выражены в мкс

Рис. 2. Температурные зависимости времен релаксации  $T_{2b}$  (1–3) и  $T_{2c}$  ( $1'-3'$ ) образцов пластифицированного ПММА, содержащих 25 (1,  $1'$ ), 10 (2,  $2'$ ) и 5 вес.% ДБФ (3,  $3'$ )

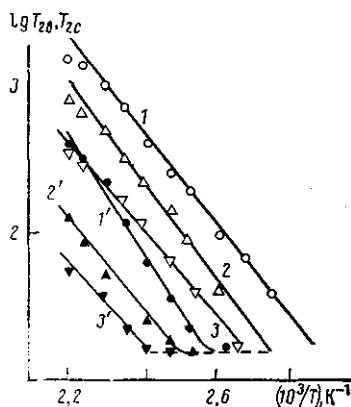


Рис. 2

не выяснена. Одной из причин может быть, например, разная плотность упаковки макромолекул.

На рис. 2 приведены кривые  $T_{2b}$  для пластифицированного ПММА, содержащего 5, 10 и 25 вес.% ДБФ. Можно видеть увеличение времен релаксации  $T_2$  с ростом концентрации пластификатора, что указывает на то, что пластификатор эффективно пластифицирует обе фазы полимера. Анализ населенности  $P_{2b}$  и  $P_{2c}$  свидетельствует о том, что в пластифицированном полимере, как и в исходном, увеличение температуры приводит к возрастанию доли протонов макромолекул с более высокой подвижностью. Из сравнения кривых  $T_2$  для чистого ПММА и пластифицированного следует, что наклон кривых  $T_2$  в пластифицированном полимере ниже. Это указывает, как и следовало ожидать, на уменьшение кажущейся энергии активации сегментального движения в ПММА при пластификации.

Влияние различных количеств наполнителя на сегментальную подвижность макромолекул можно проследить по рис. 1 (кривые 2–4,  $2'-4'$ ). Так, введение 20 вес. ч. слюды резко уменьшает  $T_2$ , а следовательно, и подвижность макромолекул. Этот факт позволяет заключить, что наполнитель попадает в обе фазы полимера. Если это так, то размеры областей структурной гетерогенности должны быть больше размеров частиц слюды.

Введение 50 и 100 вес. ч. слюды не приводит к дополнительному ограничению подвижности цепей ПММА (рис. 1, кривые 3, 4 и  $3', 4'$  совпадают с кривыми 2 и  $2'$ ). По-видимому, в жесткоцепном полимере межфазные слои очень широкие, так как уже при введении 20 вес. ч. слюды все цепи полимера испытывают тормозящее влияние поверхности частиц наполнителя. Оценка толщины межфазного слоя при этой концентрации слюды дает  $\sim 15$  мкм. В расчетах принимали, что частицы слюды имеют сферическую форму диаметром 25 мкм.

Рассмотрим изменение  $T_2$  в слабопластифицированном наполненном ПММА, содержащем 15 вес.% ДБФ, которые приведены на рис. 3. Здесь же для сравнения представлены  $T_{2b}$  и  $T_{2c}$  для ПММА, пластифицированного 10 вес.% ДБФ. Можно видеть, что наполнение малопластифицированного полимера очень резко затормаживает сегментальную подвижность макромолекул (температура начала роста  $T_2$ , характеризующая

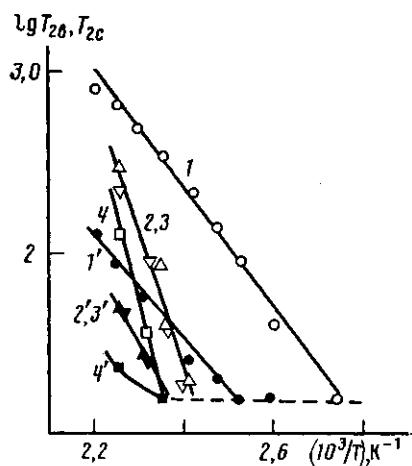


Рис. 3

Рис. 3. Температурные зависимости времен релаксации  $T_{2b}$  (1–4) и  $T_{2c}$  (1'–4') образцов пластифицированного 10 (1, 1') и 15 вес.% ДБФ (2, 2', 3, 3', 4, 4') ПММА, наполненных 20 (2, 2'), 50 (3, 3') и 100 вес. ч. слюды (4, 4')

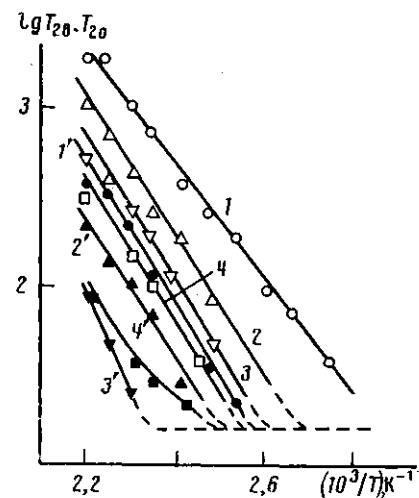


Рис. 4

Рис. 4. Температурные зависимости времен релаксации  $T_{2b}$  (1–4) и  $T_{2c}$  (1'–4') образцов пластифицированного 25 вес.% ДБФ ПММА, содержащих 0 (1, 1'), 20 (2, 2'), 50 (3, 3') и 100 вес. ч. слюды (4, 4')

процесс стеклования, смещается на  $\sim 50\text{--}75^\circ$ ). Далее, наполнение слюдой приводит к значительному увеличению кажущейся энергии активации движения макромолекул. Так как полимер малопластифицирован, при введении 20 вес. ч. слюды все цепи полимера испытывают ограничивающее действие наполнителя. На это указывает совпадение  $T_{2b}$  для образцов, содержащих 20 и 50 вес. ч. слюды. Однако при введении 100 вес. ч.  $T_{2b}$  опять уменьшается. Дополнительное ограничение подвижности может быть вызвано тем, что при введении больших количеств слюды часть молекул ДБФ взаимодействует с ним, уменьшая количество пластификатора, которое эффективно пластифицирует полимер. Более того, при уменьшенных концентрациях пластификатора возможно проявление антипластификации, которая должна способствовать увеличению жесткости полимера, его более плотной упаковке. Заметим, что в слабопластифицированных образцах значительно изменяются наклоны кривых  $T_2$ , что свидетельствует о резком увеличении энергии активации сегментального движения в пограничных слоях.

Результаты измерения  $T_2$  полимера, содержащего 25 вес.% ДБФ, приведены на рис. 4. Можно видеть, что с увеличением концентрации наполнителя происходит монотонное уменьшение  $T_{2b}$  и  $T_{2c}$ , указывая на плавное увеличение ширины межфазной области. Вероятно, толщина пограничных слоев в этом случае минимальна, и даже при максимальной концентрации слюды имеются области полимера, не вошедшие в межфазные слои. Оценка толщины пограничного слоя для образца, содержащего 100 вес. ч. слюды, дает величину  $< 5$  мкм.

Таким образом, времена поперечной релаксации оказываются чувствительными к количеству активного наполнителя вследствие ориентирующего действия поверхности частиц на макромолекулы в пограничных слоях, приводящего к увеличению жесткости материала. Введение больших количеств пластификатора разрушает ориентацию макромолекул в пограничных слоях и уменьшает их толщину.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дериновский В. С., Ярда Е. Р., Ланцов В. М., Закиров И. Н., Позамонтир А. Г., Мясникова М. П. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 10. С. 790.
2. Дериновский В. С., Ярда Е. Р., Фролов В. Ф., Ланцов В. М., Позамонтир А. Г., Мясникова М. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 4. С. 292.
3. Goldman M., Shen L. // Phys. Rev. 1966. V. 144. P. 321.
4. Murakami K., Sohma J. // Polymer J. 1979. V. 11. № 7. P. 545.
5. McBrierty V. J., Douglass D. C. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1981. V. 16. P. 295.
6. Douglass D. C. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1979. V. 20. P. 251.

Казанский инженерно-строительный  
институт

Поступила в редакцию  
23.X.1977

## IMPULSE NMR STUDY OF FILLED POLYMETHYL METHACRYLATE

Derinovskii V. S., Frolov V. F., Zakirov I. N., Yarda Ye. R.,  
Pozamontir A. G., Myasnikova M. P.

### Summary

Times of lateral magnetic relaxation have been studied for samples of PMMA filled with mica for various temperatures and filler concentrations. Two phases characterized by different segmental mobility are observed for initial polymer. The filler particles efficiently retard this motion, while plasticizer molecules plasticize both these phases. The thickness of interphases is evaluated for various concentrations of a filler and of a plasticizer.