

УДК 541.64 : 539.199 : 543.422.25

© 1990 г. В. С. Дериновский, Е. Р. Ярда, И. Н. Закиров,
В. Ф. Фролов, А. Г. Позамонтир, М. П. Мясникова

МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ И ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В НАПОЛНЕННОМ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТЕ

Изучены молекулярное движение и ядерная магнитная релаксация в образцах наполненного частицами слюды и фторопласта-4 ПВА в диапазоне температур 25–150°. Из анализа формы спадов кривых поперечной и продольной намагниченности найдено, что сегментальное движение вблизи частиц наполнителей различается. Предполагается, что различие может быть обусловлено наличием взаимодействий между макромолекулами ПВА и фторопласта-4. Неэкспоненциальные кривые восстановления продольной и спада поперечной намагниченностей в образцах, наполненных фторопластом и слюдой, описываются теорией ядерной магнитной релаксации Бломбергена – Парсела – Паунда с учетом логарифмически нормального распределения времен корреляции сегментального движения макромолекул.

Изучение наполненных полимерных систем имеет важное научное и практическое значение. Для их исследования широко применяют различные физические методы [1], в частности импульсный метод ЯМР. Однако подробные исследования этим методом проводили лишь в наполненных ПВ [2–5]. В работах [6, 7] исследовали наполненный пластифицированный ПВА, но основное внимание в них уделяли изменению состояния молекул пластификатора при наполнении.

Самостоятельный интерес представляет изучение особенностей ядерной магнитной поперечной и продольной релаксации в наполненных композициях. Поэтому в настоящей работе на основе анализа кривых восстановления продольной намагниченности (ВПН) и кривых затухания поперечной намагниченности (ЗПН) изучали особенности поведения макромолекул и ядерной магнитной релаксации в ПВА при введении в полимер наполнителей различной активности – частиц слюды и фторопласта-4 (Ф-4).

Эксперименты проводили на лабораторном импульсном спектрометре на частоте 17 МГц в интервале 25–150°. В зависимости от температуры кривые ЗПН получали либо из спадов свободной индукции, либо из спадагибающей амплитуды сигналов спиновых эхо в последовательности импульсов $90^\circ - \tau - 180^\circ$. Кривые ВПН строили по начальному значению намагниченности после 90° -ного импульса в посылках $180-90^\circ$ -ных импульсов. Кроме того, для образцов ПВА, наполненных фторопластом, измеряли вторые моменты линий ЯМР поглощения на ^{19}F . Эти спектры были получены на спектрометре ЯМР широких линий на частоте 12,6 МГц.

Образцы готовили смешением компонентов и вальцеванием в течение 10 мин при 110°. Концентрацию наполнителей в композициях меняли от 0 до 100 вес. ч. Кроме того, были изучены те же наполненные композиции, в которые дополнительно вводили пластификатор дигидрилфталат (ДБФ) в количестве 25 вес. %. Методика приготовления наполненных пластифицированных образцов и характеристики исходных веществ описаны в работах [6, 7].

Известно [6, 7], что в пластифицированных наполненных композициях ПВА в зависимости от температуры кривые ЗПН имеют сложную форму и приближенно описываются функциями

$$A'(t) = P_{2a} e^{-t/T_{2a}} + (1 - P_{2a}) f(t) \quad (1)$$

либо

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

$$P_{2a} + P_{2b''} + P_{2b'} = 1 \quad (3)$$

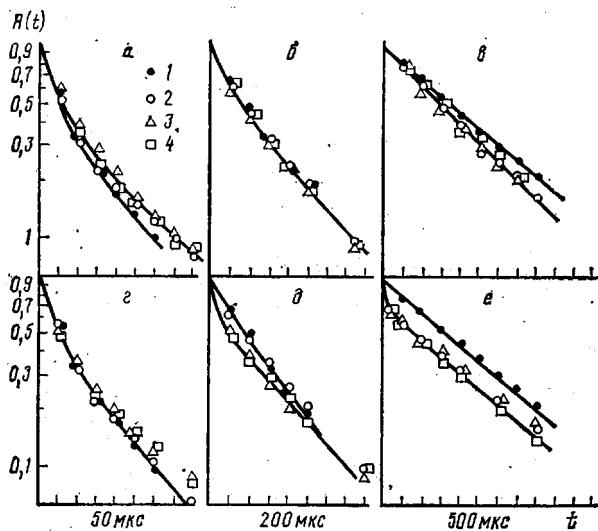


Рис. 1. Формы кривых затухания поперечной намагниченности образцов ПВА, наполненных слюдой (а-в) и Ф-4 (г-е) при 90 (а, г) 110 (б, д) и 150° (в, е). Здесь и на рис. 2, 3 содержание наполнителя, вес. ч. на 100 вес. ч. ПВА: 1 - 0, 2 - 20, 3 - 50, 4 - 100; цена деления временной шкалы при различных температурах указана на рисунках

В этих выражениях P_{2a} — доля протонов, имеющих длинное время релаксации T_{2a} ; $f(t)$ — некоторая функция, спадающая со временем. Поскольку при температурах, больших 25°, величины P_{2a} во всех образцах совпадали с расчетной долей протонов молекул ДБФ, то части кривых затухания поперечной намагниченности, описываемые величинами

$$A(t) = (1 - P_{2a})f(t), \quad A(t) = P_{2b''}e^{-\pi b'/4T_{2b}^2} + P_{2b'}f(t), \quad (4)$$

должны описывать поведение молекул ПВА. Эти части спадов выделяли из общей кривой затухания и нормировали к единице.

На рис. 1 приведены кривые затухания поперечной намагниченности для образцов исходного ПВА, наполненного слюдой и фторопластом при 90, 110 и 150°. Видно, что затухание намагниченности неэкспоненциальное, и наполнение ПВА слюдой до 100 вес. ч. не изменяет формы кривых ЗПН при 90 и 110°. Лишь при 150° кривые становятся близкими к экспоненциальным и располагаются несколько ниже, чем в чистом ПВА. В образцах, наполненных фторопластом, при 90 и 110° форма кривых ЗПН близка к соответствующей кривой для исходного ПВА, однако при 150° в наполненных композициях наблюдается сильная неэкспоненциальность, проявляющаяся в наличии участка резкого спада намагниченности при небольших временах.

При интерпретации экспериментальных результатов в наполненных системах обычно считают, что подвижность макромолекул в пограничных слоях уменьшается. Исходя из этих представлений, введение наполнителей должно было бы приводить к появлению более резких спадов кривых ЗПН по сравнению с кривой ЗПН в ненаполненном полимере. Однако, как следует из рис. 1, а-в, введение активного наполнителя — слюды практически не сказывается на форме кривых ЗПН вплоть до 110°. Это дает возможность предположить, что при данных температурах величина взаимодействия между частицами слюды и макромолекулами ПВА такого же порядка, как и межмолекулярное взаимодействие в ПВА.

В то же время введение Ф-4, как видно из рис. 1, г-е, приводит к сильному изменению формы спада при 150°, а именно к более резкому спаду намагниченности по сравнению с ненаполненным полимером, что обычно характерно для смеси с сильным взаимодействием. Такое поведе-

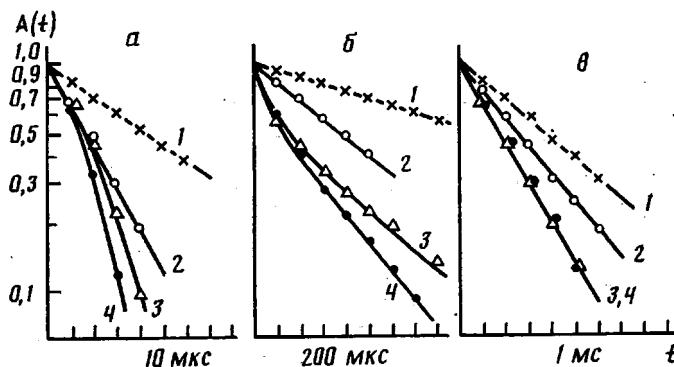


Рис. 2. Формы кривых затухания поперечной намагниченности образцов ПВА, пластифицированных 25 вес.% и наполненных слюдой при 40° (а), 80° (б) и 120° (в)

ние поперечной релаксации позволяет заключить, что пограничные слои ПВА вокруг частиц фторопласта отличаются от пограничных слоев вокруг частиц слюды.

Для детального изучения влияния наполнителей на форму кривых ЗПН желательно уменьшить межмолекулярные взаимодействия в полимере, которые экранируют эффекты от наполнителей. Это удобно сделать введением пластификатора в наполненный полимер (а для сравнения — и в исходный ПВА).

На рис. 2 представлены кривые ЗПН, характеризующие затухание полимерной составляющей спада для систем ПВА + ДБФ + слюда. Видно, что при введении слюды в пластифицированный ПВА форма кривых ЗПН при 40° меняется от экспоненциальной (кривая 1) до гауссовой (кривая 4), что свидетельствует о сильном затормаживании макромолекул в присутствии частиц слюды. С повышением температуры до 80° форма кривых меняется от экспоненциальной (кривая 1) до неэкспоненциальной (кривые 3, 4), а при 120° форма спадов поперечной намагниченности для всех образцов экспоненциальная, но с увеличением концентрации слюды время T_2 укорачивается.

Аналогичные изменения формы кривых ЗПН с увеличением концентрации и температуры наблюдаются и в образцах, наполненных фторопластом, за исключением того, что с повышением температуры и концентрации четко проявляется наличие начального участка с резким спадом намагниченности; это может свидетельствовать о заторможенности части молекул полимера.

Таким образом, уменьшение межмолекулярного взаимодействия в полимере приводит к проявлению тормозящего эффекта частиц наполнителей. Можно было бы предположить, что торможение сегментов ПВА при наполнении слюдой вызвано перераспределением молекул пластификатора из-за преобладающей сольватации их частицами слюды. Однако этот процесс является не главным, поскольку почти аналогичное поведение макромолекул наблюдается в композициях с фторопластом, где сольватация молекул ДБФ с Ф-4 отсутствует.

Обращает на себя внимание следующий факт. В композициях со слюдой повышение температуры ведет к увеличению сегментальной подвижности, разрушению связей полимер — слюда и, как следствие, к наблюдению экспоненциальной релаксации. В то же время в образцах, наполненных фторопластом, даже при 150° наблюдается неэкспоненциальная релаксация, проявляющаяся в наличии резко спадающего начального участка (рис. 1, г—е), т. е. имеется некоторая доля макромолекул, для которых связи полимер — наполнитель не разрушаются.

Допустим, что резкий начальный спад намагниченности в композициях с Ф-4 характеризует присутствие в образце самостоятельной «фазы» сильно заторможенных молекул. Время поперечной релаксации в этой «фазе» ~ 20 мкс. Причем в ней содержится до 50% протонов полимера (при

концентрации наполнителя 100 вес.ч). Если бы «фаза» существовала, то должен был бы наблюдаться обмен намагнченностью между этой «фазой» и «фазой», образованной макромолекулами, не вошедшими в пограничный слой, как, например, в сегментированных ПУ [8] или частично кристаллических полимерах [9]. В то же время исследования обмена между «фазами» по методу Гольдмана – Чена [10] показали, что обмен намагнченностью со скоростями, большими, чем скорость спин-решеточной релаксации, отсутствует. Кроме того, во всех образцах вплоть до 180° наблюдается лишь один переход стеклования. Это дает основание полагать, что «фазы» сильно заторможенных макромолекул не существует, а наличие резко спадающего участка в спаде поперечной намагнченности образцов с фторопластом вызвано особенностями молекулярного движения полимера в пограничных областях. Для их выяснения были сняты спектры ЯМР широких линий на ядрах ^{19}F при 105°. Из спектров были вычислены следующие значения вторых моментов σ^2 (в Э^2): $\sigma^2=3,7$ для Ф-4; 3,2 для ПВА + 100 вес.ч. Ф-4 и 3,3 для ПВА + ДБФ + 100 вес.ч. Ф-4.

Выбор температуры 105° обусловлен переходом ПВА в высокоэластическое состояние. Второй момент несколько уменьшается в наполненных образцах по сравнению с чистым фторопластом. Это позволяет предположить, что существует пограничный слой и в частицах фторопласта, в котором подвижность макромолекул Ф-4 выше, чем в остальной части наполняющего полимера. Вероятно, между сегментами ПВА и сегментами Ф-4 в аморфных областях происходит сегментальная совместимость [11, 12]. При частичном совмещении сегментов ПВА и Ф-4 движение макромолекул ПВА в пограничном слое оказывается сильно зависящим от состояния макромолекул Ф-4, которое мало изменяется с температурой. В результате появляется резко спадающий участок на кривой ЗПН, форма которого практически не меняется при изменении температуры. По-видимому, эти взаимодействия приводят к резкому ограничению числа конформаций и, как следствие, к более анизотропному с широким распределением времен корреляции движению макромолекул ПВА по сравнению с их движением в пограничных слоях вокруг частиц слюды. Очевидно, что чем больше наполнителя введено в ПВА, тем сильнее должен уширяться спектр времен корреляции в сторону длинных времен.

Подтверждением высказанным суждениям являются результаты анализа спин-решеточной релаксации в композициях. Так, на рис. 3 представлены кривые восстановления продольной намагнченности ПВА, наполненного слюдой и фторопластом, снятые при 150°. Видно, что введение слюды в ПВА не влияет на форму кривой ВПН, тогда как введение фторопласта приводит к неэкспоненциальному кривой ВПН, причем чем больше концентрация наполнителя (шире спектр времен корреляции), тем сильнее неэкспоненциальность.

Попытаемся количественно описать поведение ядерной магнитной релаксации в наполненном ПВА. Будем полагать, что введение наполнителя приводит к объемной неоднородности образца и, как следствие, к распределению $G(\tau)$ времен корреляции сегментального движения. Выражения для кривой восстановления продольной $A_1(t)$ и кривой затухания поперечной $A_2(t)$ намагнченностей ПВА могут быть записаны в этом случае

$$A_i(t) = \int_0^\infty G(\tau) \exp\left(-\frac{t}{T_i}\right) d\tau \quad (5)$$

Здесь [13]

$$T_i^{-1} = \frac{2}{3} \sigma^2 \left\{ \frac{\tau}{1 + (\omega\tau)^2} + \frac{4\tau}{1 + (2\omega\tau)^2} \right\} \quad (6)$$

$$T_2^{-1} = \sigma^2 \left\{ \tau + \frac{5}{3} \frac{\tau}{1 + (\omega\tau)^2} + \frac{2}{3} \frac{\tau}{1 + (2\omega\tau)^2} \right\}, \quad (7)$$

где σ^2 – второй момент жесткой решетки, ω – резонансная частота.

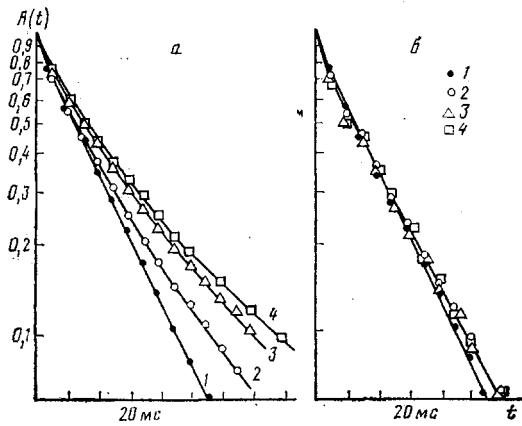


Рис. 3

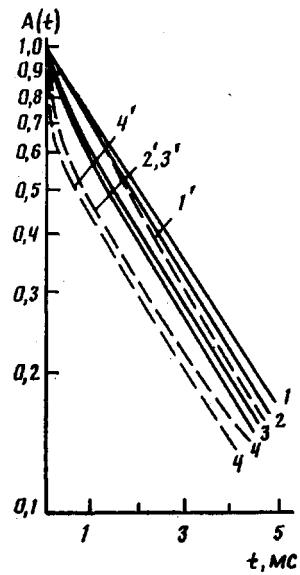


Рис. 4

Рис. 3. Формы кривых восстановления продольной намагниченности образцов ПВА, наполненных Ф-4 (а) и слюдой (б) при 150°. Сплошные линии – расчетные кривые

Рис. 4. Теоретические (1–4) и экспериментальные (1'–4') формы спадов поперечной намагниченности в ПВА, наполненном частицами Ф-4 в количестве 0 (1, 1'), 20 (2, 2'), 50 (3, 3') и 100 вес. ч. (4, 4') при 150°

Пусть времена корреляции зависят от температуры T следующим образом [14]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right),$$

где R – универсальная газовая постоянная; ΔS и ΔH представляют собой разность между значениями энтропии и энтальпии активации в возбужденном S_v , H_v и в равновесном S_0 , H_0 состояниях; τ_0 – предэкспоненциальный множитель. Будем считать, что введение наполнителя из-за стерических факторов приводит и к изменению энтропии активации. Если для энтропии активации справедливо нормальное распределение, то времена корреляции будут распределены по логарифмически нормальному закону

$$G(\tau) d\tau = -\frac{B^2}{V\pi} e^{-B^2 z^2} dz, \quad z = \ln \frac{\tau}{\tau_*}, \quad (8)$$

где $\tau_* = \tau_0 e^{-(\langle \Delta S \rangle / R)}$; $\tau_0 = \tau_0 e^{-(\Delta H / RT)}$; $B = \frac{R}{\sigma_s \sqrt{2}}$. Здесь B – параметр ширины распределения; σ_s – стандартное отклонение.

Следует отметить, что распределение энталпии активации также может приводить к логарифмически нормальному распределению времен корреляции сегментального движения макромолекул.

С использованием выражений (5)–(8) были произведены расчеты теоретических кривых спадов продольной намагниченности и их подгонка под экспериментальные спады по методу наименьших квадратов. Согласование осуществляли изменением параметров τ_* и B . Вычисленные кривые представлены на рис. 3, а. В расчетах использовали экспериментальное значение второго момента «жесткой» решетки $\sigma^2 = 0,875 \cdot 10^{12} \text{ 1/c}^2$, которое практически не изменялось с изменением количества и типа наполнителя. Интегрирование по τ вели от 10^{-10} до 10^{-6} с, так как при использованных параметрах распределения все времена корреляции макромолекул лежат в этом интервале. Величины τ_* и B , при которых наилучшим образом

Значения параметров ширины распределения B и наивероятных времен корреляции τ_T^* композиций ПВА, наполненных фторопластом-4, при 150°

Содержание Ф-4 в композициях с ПВА, вес. %	B	$\tau_T^* \cdot 10^{-8}$, с	Содержание Ф-4 в композициях с ПВА, вес. %	B	$\tau_T^* \cdot 10^{-8}$, с
PVA 20	0,6 0,67	3,6 3,8	50 100	0,69 0,77	4,7 5,0

согласовывались теоретические и экспериментальные кривые ВПН, приведены в таблице.

Из таблицы видно, что увеличение концентрации Ф-4 приводит к увеличению параметра ширины распределения времен корреляции сегментального движения ПВА и к смещению наименее вероятного времени в сторону больших τ . В то же время изменение концентрации слюды не влияет на форму спада кривых T_1 (рис. 3, б), и она оказывается близкой к форме спада в чистом ПВА.

С использованием полученных значений подгоночных параметров B и τ_T^* были рассчитаны теоретические кривые затухания поперечной намагниченности. Эти кривые приведены на рис. 4, из которого видно, что теоретическая кривая ЗПН удовлетворительно совпадает с экспериментальной для чистого ПВА и для образцов, наполненных слюдой. В то же время теоретические кривые ЗПН для композиций с фторопластом совпадают с экспериментальными несколько хуже, так как на них отсутствует участок с быстрым спадом намагниченности.

Авторы выражают признательность Г. Г. Пименову за полезные замечания, сделанные при обсуждении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю. С. Физикохимия полимеров. Киев, 1967. С. 233.
2. Kaufman S., Slichter W. R., Davis D. D. // J. Polymer Sci. A-2. 1971. V. 9. № 5. P. 829.
3. Nischi T. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1974. V. 12. № 4. P. 685.
4. O'Brien J., Cachell E., Wardell G. E., McBrierty V. J. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 4. P. 653.
5. McBrierty V. J., Douglass D. C. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1981. V. 16.
6. Дериновский В. С., Ярда Е. Р., Ланцов В. М., Закиров И. Н., Позамонтир А. Г., Мясищкова М. П. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 10. С. 790.
7. Дериновский В. С., Ярда Е. Р., Фролов В. Ф., Ланцов В. М., Позамонтир А. Г., Мясищкова М. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 4. С. 292.
8. Assink R. A. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 6. P. 1233.
9. Crist B., Peterlin A. // J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. P. 1165.
10. Goldman M., Shen L. // Phys. Rev. 1966. V. 144. № 3. P. 321.
11. Кулезнев В. Н., Догадкин Б. А., Клыкова В. Д. // Коллоид. журн. 1968. Т. 30. № 2.
12. Кулезнев В. Н., Вуюцкий С. С. // Коллоид. журн. 1973. Т. 35. № 1. С. 40.
13. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., 1963. С. 392.
14. Thompson I. K., Krebs I. T., Resing H. A. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 8. P. 3853.

Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию

11.01.89

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

MOLECULAR MOTION AND NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION IN FILLED POLYVINYL ACETATE

Summary

Molecular motion and nuclear magnetic relaxation in samples of PVA filled with mica and fluoroplast-4 particles have been studied in the 25-150° temperature range. Analysis of the form of decays of crosswise and longitudinal magnetization shows the difference in the segmental mobility near the filler particles. This difference is assumed to be related with existence of interactions between PVA and fluoroplast-4 macromolecules. Nonexponential curves of reduction of the longitudinal magnetization and decay of the crosswise one in samples filled with fluoroplast and mica are described with the aid of the Blombergen-Parcel-Pound theory of the nuclear magnetic relaxation taking into account the logarithm-normal distribution of correlation times of the segmental motion of macromolecules.