

УДК 541.64:536.7.543.422.27

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СПИНОВЫХ ЗОНДОВ К ИССЛЕДОВАНИЮ ДВУХФАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ. СМЕСИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С ПОЛИЭТИЛЕНОМ

© 1993 г. А. Л. Коварский*, Е. И. Кулиш**, Я. Плачек***, Ф. Сеч***,
С. В. Колесов**, К. С. Минскер**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косякова, 4

**Башкирский государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

***Институт полимеров Словацкой академии наук
Братислава, Словакия

Поступила в редакцию 04.03.93 г.

Методом ЭПР-спектроскопии спиновых зондов исследованы смеси ПВХ с ПЭ в широком диапазоне составов. Регистрация вторых производных спектра ЭПР позволяет более корректно определять времена корреляции вращения зондов в двухфазных системах, чем первых производных. Фаза ПЭ модифицируется ПВХ с образованием межфазных слоев, отличающихся пониженной молекулярной подвижностью. Показаны возможности применения методики оценки локальных концентраций зондов для анализа соотношения компонентов в гетерогенной системе.

ВВЕДЕНИЕ

Метод спиновых зондов широко используется в последние годы для анализа неоднородных полимерных систем: сополимеров, смесей полимеров, систем полимер-низкомолекулярное вещество и т.п. Основанный на анализе вращательной подвижности стабильных радикалов, введенных в малых количествах (10^{-2} - 10^{-3} мас. %) в исследуемую среду, метод не требует специальной подготовки образцов и может эффективно использоваться для экспресс-анализа систем с микрообластями, отличающимися молекулярной подвижностью (температурой стеклования) [1].

Применение метода к исследованию гетерофазных систем основано на различии в ширине и форме линий ЭПР зондов, находящихся в различных участках полимерной матрицы. Получаемую при этом информацию можно разделить на две части – качественную информацию о совместимости компонентов и количественные данные об относительном количестве микрофаз, частотах молекулярного движения в них, взаимном влиянии компонентов и т.п. Получение информации первого типа не представляет сложностей и основная часть исследований бинарных систем ограничивается этим подходом. Задачи второго типа вызывают сложности, связанные прежде всего с разделением линий в спектрах ЭПР и анализом локальных концентраций зондов в системе.

Цель настоящей работы – поиск простейших способов решения этих задач на примере смесей двух несовместимых полимеров ПВХ-ПЭ.

Система представляет также практический интерес с точки зрения вторичной переработки ПВХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные полимеры имели следующие характеристики: ПВХ марки С-70 (плотность 1.4 г/см³), ПЭ высокого давления (плотность 0.93 г/см³). Смеси готовили методом упругодеформационного диспергирования в экструдере [2]. Температура в зонах экструзии составляла 100 - 110°C.

Спиновый зонд – 2,2,6,6-тетраметилоксипиридин – вводили в образцы из паров без использования растворителей. Выдержка образцов в парах радикала при 100 - 110°C в течение 30 мин приводила к миграции зонда в обе фазы смеси. При комнатной температуре зонд мигрирует только в фазу ПЭ. Достаточная для анализа концентрация зондов ($>10^{15}$ спин/см³) создается при этом за 10 - 15 мин.

Спектры ЭПР регистрировали на компьютеризированном спектрометре "Varian E-4".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены спектры ЭПР (первые производные сигнала поглощения) спиновых зондов, введенных в смеси при повышенной температуре. Они имеют вид, характерный для всех двухфазных систем, и представляют собой суперпозицию двух триплетов. Соотношение интенсивностей триплетов (параметр I_1/I_2 на рис. 1а)

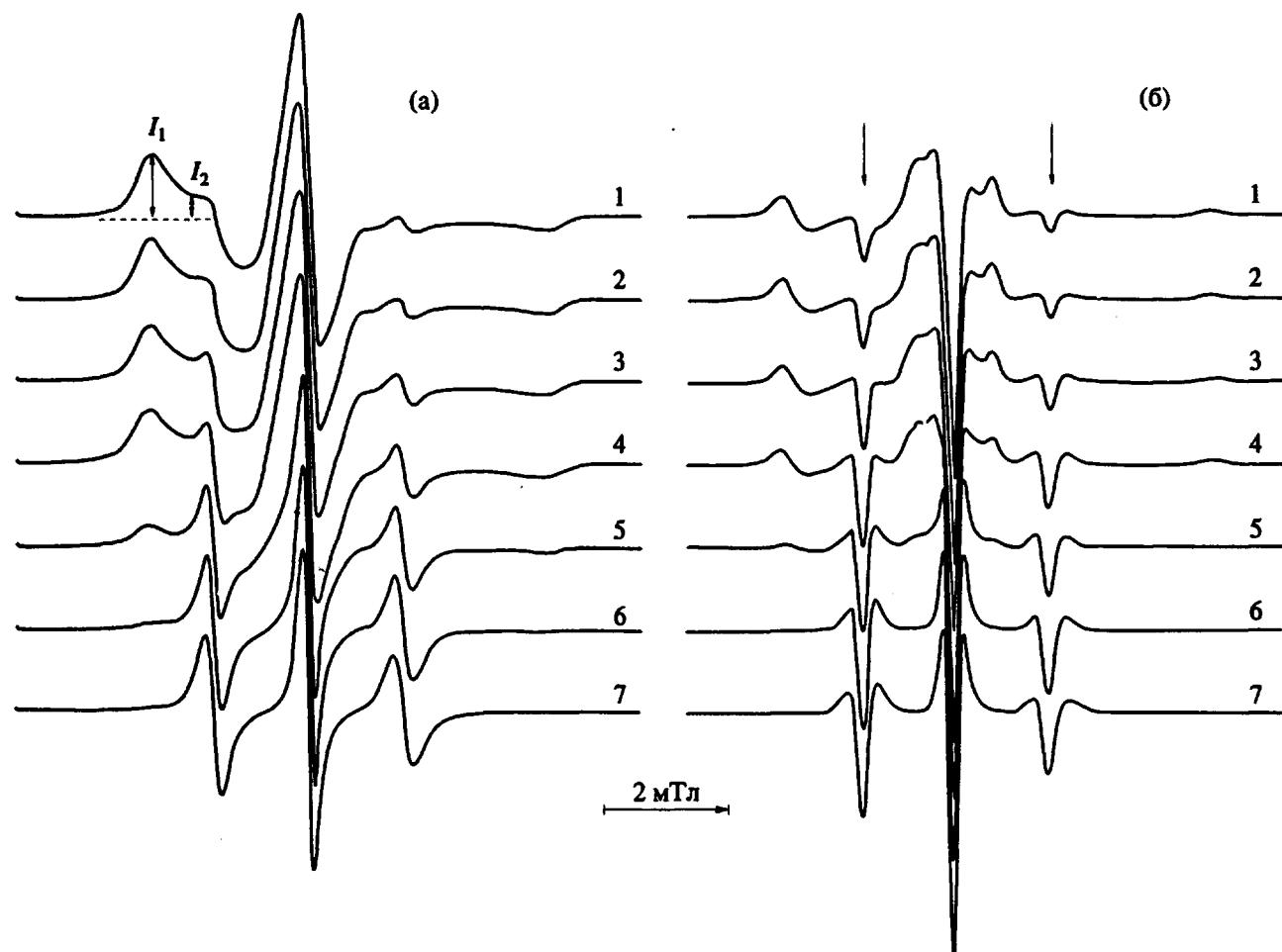


Рис. 1. Первая (а) и вторая (б) производные сигнала поглощения ЭПР спинового зонда в смесях ПВХ-ПЭ с содержанием ПЭ от 4 (1) до 53% (7). $I_1/I_2 = 3.5$ (1); 2.8 (2); 1.8 (3); 1.2 (4); 0.32 (5); 0.1 (6) и 0.05 (7). Стрелками на рис. 1б указаны линии спектра, соответствующие зондам в ПЭ-фазе смеси.

зависит как от состава смеси, так и от времени выдержки образца в парах радикала-зонда, поскольку миграция зондов в области ПВХ осуществляется с низкими коэффициентами диффузии. Из рис. 1 видно, что линии триплета с узкими линиями от зондов в более подвижной фазе (ПЭ) искажены в результате суперпозиции.

Зависимость времени корреляции τ вращения зондов в этих областях от состава смеси (параметра I_1/I_2) показана на рис. 2. Там же приведены аналогичные зависимости для вращения зондов, введенных только в фазу ПЭ, спектры которых представлены на рис. 3. Как следует из рис. 2, значения τ , рассчитанные по спектрам рис. 1а и 3, совпадают только при малых концентрациях жесткого компонента (ПВХ), когда искажения линий узкого триплета минимальны. При высоком содержании ПВХ значения τ могут существенно различаться.

На рис. 1б приведены вторые производные сигналов ЭПР в смеси. Они отличаются от

первых производных (рис. 1а) прежде всего тем, что узкие и широкие линии совпадают только в центре спектра и разделяются на краях. Таким образом, следует ожидать, что расчеты τ по вторым производным сложных спектров ЭПР более надежны, чем с использованием первых производных, поскольку, как правило, для этих расчетов используются параметры крайних компонент. Уравнение для определения τ (с) из ширины линий имеет вид [3]

$$\tau = a(\Delta H_{-1} - \Delta H_{+1}). \quad (1)$$

Здесь $a = 6.65 \times 10^{-10}$ с/Гс; ΔH_{-1} , ΔH_{+1} – ширина между точками максимального наклона линий, лежащих в области высоких и низких полей триплета соответственно.

Расчеты времени корреляции проводят обычно не по ширине линий, а по их интенсивности, поскольку этот параметр значительно более резко зависит от τ . Соотношение ширины и интенсивности линий различной формы известно как

для сигнала поглощения, так и для его производных [4].

Для определения времен корреляции по интенсивности I крайних компонент первой производной спектра уравнение (1) принимает вид

$$\tau = a\Delta H_{+1}[(I_{+1}/I_{-1})^{1/2} - 1]. \quad (2)$$

При использовании второй производной спектра имеем:

$$\tau = a\Delta H_{+1}[(I_{+1}/I_{-1})^{1/3} - 1]. \quad (3)$$

Зависимость τ , рассчитанных по вторым производным спектра ЭПР (рис. 1б), от состава смеси ПВХ-ПЭ приведена на рис. 2. Как видно, кривая этой зависимости совпадает с зависимостью времен корреляции, определенных по первой производной спектра ЭПР (уравнение (2)) зондов, введенных только в ПЭ-фазу смеси. Полученные результаты показывают, что анализ частот вращения зондов в гетерофазной системе, дающей сложные спектры ЭПР, более корректен, если регистрируются не первые, а вторые производные спектров ЭПР. При этом анализ существенно упрощается, поскольку не требуется сложной процедуры разделения спектров.

Другой важной задачей, возникающей при исследовании неоднородных систем, является определение соотношения микрофаз. Анализ концентраций зондов в различных фазах в основном не приводит к положительным результатам по двум причинам. Во-первых, медленная кинетика миграции зондов в жесткие области затрудняет достижение равновесного состояния, а во-вторых, растворимость зондов в различных полимерах, как правило, неизвестна. Для этой цели можно использовать методики анализа локальных концентраций зонда. Не разбирая подробно достоинства и недостатки различных подходов, изложенных в работе [1], остановимся на наиболее пригодной для этой цели методике анализа диполь-дипольного уширения линий ЭПР. Как показано в работе [5], при низких коэффициентах диффузии зондов в системе ($D < 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$) вклад обменного взаимодействия между зондами преубежимо мал и ширина линии определяется только дипольным межмолекулярным взаимодействием. При невысоких температурах приведенное выше условие выполняется практически для всех полимерных систем как жесткоцепных, так и каучуков.

Величина дипольного уширения линий $\delta H_{\text{дип}}$ (в Гц) связана с локальной концентрацией зондов $c_{\text{лок}}$ уравнением

$$\delta H_{\text{дип}} = 3.5 \times 10^{-20} c_{\text{лок}}. \quad (4)$$

Для исследуемой системы ПВХ-ПЭ анализ локальных концентраций проводился следующим образом. Образцы выдерживали в парах радикала-зонда в течение 10-15 мин при 293 К, затем их помещали в запаянной ампуле в резонатор спектрометра и регистрировали уменьшение ширины

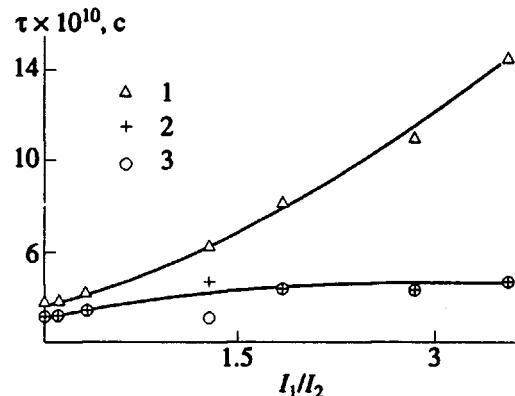


Рис. 2. Зависимость времени корреляции вращения зонда в ПЭ-фазе смеси с различным содержанием компонентов от параметра I_1/I_2 . Расчет τ выполнен по уравнению (2) из спектров, приведенных на рис. 1а (1); по уравнению (3) из спектров, приведенных на рис. 1б (2), и по уравнению (2) из спектров рис. 3 (3).

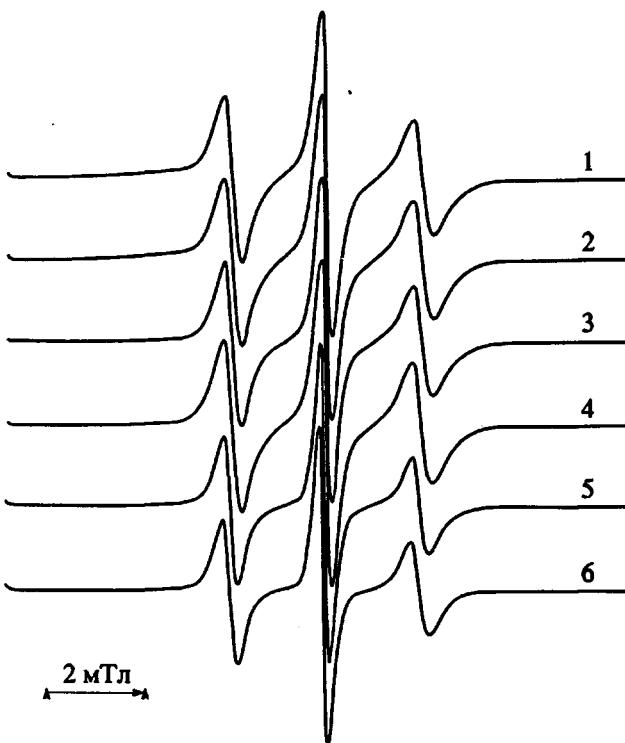


Рис. 3. Спектры ЭПР (первая производная) зонда, введенного только в ПЭ-фазу смеси с содержанием ПЭ 5 (1), 20 (2), 36 (3), 80 (4), 90 (5) и 100% (6).

линий ΔH во времени. Это уменьшение происходит вследствие "рассасывания" высокой локальной концентрации зондов в приповерхностных слоях образцов. $c_{\text{лок}}$ рассчитывали по уравнению (4), а с помощью методики компьютерного интегрирования определяли общее число зондов

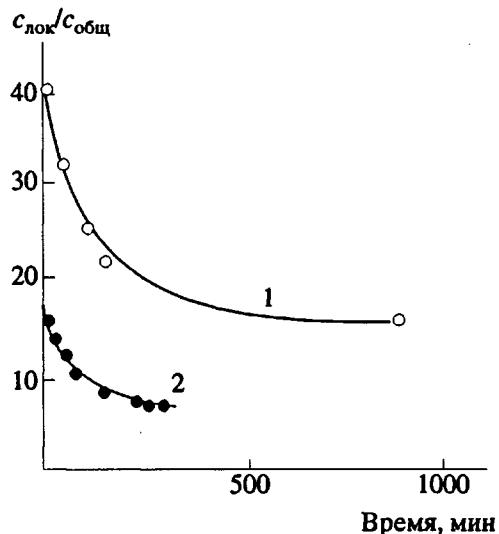


Рис. 4. Кинетика изменения локальных концентраций зонда в смесях с содержанием ПЭ 13 (1) и 20% (2).

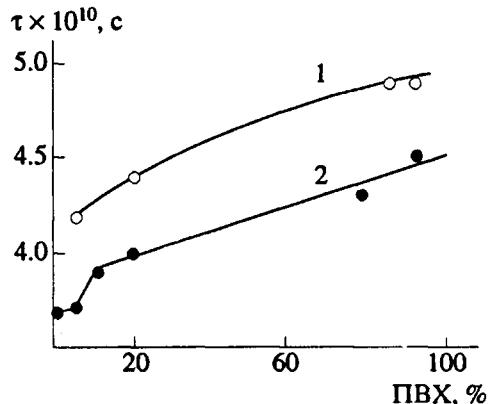


Рис. 5. Зависимость времени корреляции вращения зонда в ПЭ-фазе от состава смеси при высокой концентрации зондов в поверхностных слоях (1) и при их равномерном распределении по образцу (2).

на единицу объема образца $c_{\text{общ}}$. Величину $\delta H_{\text{дип}}$ рассчитывали по разности ширины линии в данный момент времени и ширины линии при минимальной концентрации зондов, равномерно распределенных по образцу, определяемой только

Таблица. Локальные концентрации спиновых зондов в смеси

Доля ПЭ в смеси	Минимальное значение $c_{\text{лок}}/c_{\text{общ}}$	Доля смеси, доступная для зонда
1	2	0.5
0.2	10	0.1
0.13	15	0.07
0.06	2000	0.0005

внутrimолекулярными вкладами. Отношение $c_{\text{лок}}/c_{\text{общ}}$ в зависимости от времени приведено на рис. 4. Видно, что через определенный интервал времени ширина линии перестает зависеть от экспозиции, и это означает, что зонды равномерно распределились в мягкой ПЭ-фазе. При этих условиях $c_{\text{лок}}/c_{\text{общ}}$ отражает соотношение компонентов (фаз).

Предельные значения $c_{\text{лок}}/c_{\text{общ}}$ в зависимости от содержания ПЭ в смеси представлены в таблице.

Видно, что доля образца, доступная для радикала, в большинстве случаев в ~2 раза меньше, чем доля ПЭ в смеси. Очевидно, что причина этого расхождения заключается в существовании в ПЭ кристаллической фазы, недоступной для зонда. Поскольку степень кристалличности используемого в работе ПЭ близка к 50%, результаты, полученные с помощью параметра $c_{\text{лок}}/c_{\text{общ}}$ позволяют правильно оценить содержание компонентов в двухфазной системе. Исключение составляют образцы с очень малым количеством ПЭ, для которых параметр $c_{\text{лок}}/c_{\text{общ}}$ оказывается значительно большим. Это может быть связано либо с большой ошибкой в рецептуре из-за неравномерного распределения второго компонента в матрице, либо с тем, что часть частиц ПЭ распределена в замкнутом, недоступном с поверхности пространстве матрицы ПВХ.

В заключение рассмотрим вопрос о влиянии матрицы ПВХ на молекулярную подвижность ПЭ. На рис. 5 даны значения времени корреляции вращения зонда в области ПЭ в зависимости от состава смеси. Видно, что с уменьшением количества ПЭ его молекулярная подвижность падает. Эти изменения могут быть обусловлены двумя причинами: химической модификацией макромолекул ПЭ под воздействием хлористого водорода, выделяющегося из областей ПВХ при подготовлении смеси в условиях повышенных температур (100 - 110°C), и образованием межфазных слоев с более низкой, чем в исходном ПЭ, молекулярной подвижностью. Чтобы установить, какая из указанных причин обуславливает изменение τ , образцы прогревали при 110°C на воздухе в течение 1 ч. При этом никаких изменений подвижности зондов не наблюдали. Приведенные данные показывают, что вторая причина изменений τ более вероятна. Влияние граничных слоев на молекулярную подвижность подтверждает также характер зависимости τ от времени введения зондов в образцы. В начальный период времени, когда основная часть зондов локализуется в поверхностных участках частиц смеси, времена корреляции выше, чем в последующие моменты времени (рис. 5). Таким образом, данные методы спиновых зондов доказывают структурно-физические отличия граничных слоев полимерных систем от внутренних областей матрицы. Образование межфазных слоев, приводящее к изменению

средней молекулярной подвижности ПЭ-фазы, т.е. к ее модификации, можно рассматривать как частичное совмещение компонентов смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
2. *Акопян Е.Л., Кармилов А.Ю., Никольский В.Г., Хачатрян А.М., Ениколопян Н.С.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 1. С. 133.
3. *Кузнецов А.Н.* Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976.
4. *Пул Ч.* Техника ЭПР-спектроскопии. М.: Мир, 1970. С. 436.
5. *Вассерман А.М., Коварский А.Л., Ясина Л.Л., Буяченко А.Л.* // Теорет. и эксперим. химия. 1977. Т. 13. № 1. С. 30.

Application of the Spin-Probe Method for the Study of Two-Phase Polymer Systems: Poly(vinyl Chloride)–Polyethylene Blends

A. L. Kovarskii*, E. I. Kulish**, Ya. Plaček***, F. Szocs***,
S. V. Kolesov**, and K. S. Minsker**

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Bashkortostan State University, ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Bashkortostan, Russia

***Institute of Polymers, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia

Abstract – PVC/PE blends have been studied using spin probe ESR spectroscopy in a wide range of compositions. Registration of the second derivatives of ESR spectra allows the determination of correlation times of probe rotation in two-phase systems more accurately than does the registration of the first derivatives. Modification of the PE phase with PVC results in the creation of interphase layers with a lower molecular mobility. The potential of the method of assessment of local probe concentration for the analysis of the ratio of components in heterogeneous systems was demonstrated.