

УДК 541.64:539.199.547.458.82

МИКРОСТРУКТУРА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ СМЕСИ НИТРАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ-ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЬ ПО ДАННЫМ СПИНОВОГО ЗОНДА

© 1993 г. Ф. М. Гумеров, И. Р. Ахмадеев, В. Ф. Сопин, Г. Н. Марченко

Казанский научно-исследовательский институт химических продуктов
420003 Казань, ул. Краснококсайская, 125

Поступила в редакцию 22.08.92 г.

Исследована вращательная подвижность спинового зонда 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила в смесях высокоазотного нитрата целлюлозы с поливинилбутираlem в широкой области составов и температур. Образцы готовили методом проходного прессования с использованием в качестве растворителя этилового спирта. Нитрат целлюлозы и поливинилбутираль образуют микрогетерогенную систему с модифицированными областями индивидуальных компонентов.

Многокомпонентные полимерные смеси часто обладают высокими физико-химическими и механическими свойствами [1, 2]. Свойства таких систем во многом определяются молекулярной динамикой и микроструктурой смеси, которые в свою очередь зависят от соотношения компонентов и их совместимости.

Система НЦ-поливинилбутираль (ПВБ) по данным работы [1] несовместима при всех соотношениях компонентов. Однако использование селективных растворителей дает возможность перерабатывать эту смесь в изделия методом прессования. Данное обстоятельство позволяет говорить о технологической совместимости [2] компонентов смеси, в значительной мере зависящей от способа совмещения полимеров, и делает необходимым их дальнейшие исследования.

В настоящей работе изучена молекулярная подвижность смесей НЦ и ПВБ методом спинового зонда. Спиновые зонды и метки неоднократно использовались для изучения молекулярной динамики и структуры смесей полимеров [3, 4]. Ширина и форма линии спектра ЭПР радикала-зонда определяется мелкомасштабными молекулярными движениями полимерных фрагментов, сравнимых по разме-рам с зондами [3]. В случае, когда в образце имеются области, различающиеся по молекулярной подвижности, спектр ЭПР зонда представляет собой суперпозицию линий различной ширины. Это позволяет на основании данных о молекулярной динамике, полученных методом ЭПР, делать выводы о структуре микронеоднородности данной системы. Так в работе [5] была показана совместимость НЦ с ПВА, а в работе [6] – с ПУ.

Содержание ПВБ в смесях с НЦ менялось от 0 до 100 масс. %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления образцов использовали НЦ с содержанием азота 13.0 масс. % и ПВБ “клеевой” марки А (ГОСТ 9439-85). ПВБ перед смешением с НЦ предварительно растворяли в этиловом спирте. Содержание этилового спирта составляет 30% по отношению к массе сухих компонентов. Образцы для испытаний готовили методом проходного прессования. Удаление растворителя осуществлялось сушкой образцов при 327 К до постоянной массы.

В качестве спинового зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила. Зонд вводили из паров. Для равномерного распределения радикалов образцы в течение 12 ч дополнительно прогревали при 333 К.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре “Bruker ER-200” в диапазоне температур 77 - 400 К. Анализ суперпозиционных спектров проводили с разделением спектра на составляющие компоненты с помощью микроЭВМ “ASPECT-3000”. Отметим, что такие сложные спектры четко проявляются лишь, когда концентрация радикалов в “жестком” компоненте >30%, а в более подвижном >5% [7]. Времена корреляции τ в рамках модели изотропного вращения радикалов в интервале $0.05 \leq \tau \leq 1.0$ нс определяли из ширины линий ЭПР [3]. Анализ модели вращения показал, что в области “медленных” ($\tau \geq 7$ нс) вращений движение зонда в НЦ и ПВБ лучше описывается моделью броуновской диффузии. Поэтому в области медленных вращений τ получены по формуле Фрида $\tau = a(1 - S)^b$ с параметрами $a = 5.4 \times 10^{-10}$ с и $b = -1.36$ [3]. Анализ анизотропии вращения зондов проводили с помощью параметра

$$\varepsilon = [T_2^{-1}(1) - T_2^{-1}(0)]/[T_2^{-1}(-1) - T_2^{-1}(0)]$$

где $T_2^{-1}(1)$, $T_2^{-1}(0)$ и $T_2^{-1}(-1)$ – ширина линий, лежащих в слабых, средних и высоких полях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры ЭПР зонда в полимерах и их смесях приведены на рис. 1. Для НЦ и ПВБ экспериментальные спектры близки к теоретическим, полученным в приближении одного времени корреляции вращения зонда [5, 7].

Температурные зависимости τ для ПВБ и НЦ в координатах уравнения Аррениуса представлены на рис. 2. Характерной особенностью этих зависимостей является перегиб, наблюдаемый как правило вблизи температуры стеклования полимерных систем [3]. Например, температура перегиба $T_g = 324 \pm 7$ К для ПВБ достаточно хорошо согласуется с литературными данными по T_c (330 К) [8].

Для НЦ $T_g = 323 \pm 7$ К. В работе [9] показано, что указанный релаксационный переход связан с размораживанием подвижности достаточно крупных кинетических элементов (пиранозных циклов) и, видимо, определяется сегментальной подвижностью локального (некооперативного) типа в неупорядоченных областях полимера.

Из данных рис. 2 видно, что индивидуальные компоненты смеси заметно различаются по молекулярной подвижности (так, при 350 К времена τ равны 2.4 и 9.0 нс соответственно для ПВБ и НЦ).

В области быстрых вращений зонда в ПВБ интенсивность низкопольной компоненты спектра ЭПР меньше интенсивности центральной. Это свидетельствует о том, что вращение малых по размерам и почти сферических по форме радикалов является анизотропным [10]. В исследованном диапазоне температур значения параметра ε достигают 0.35. Положительные значения ε соответствуют тому, что длинная ось эллипсоида вращения зонда перпендикулярна плоскости N–O-связи и π -орбитали неспаренного электрона.

Эффективные энергии активации E_a вращения зонда для ПВБ равны 19 кДж/моль выше T_g и 11 кДж/моль ниже T_g . Предэкспоненциальные множители составляют 10^{-11} – 10^{-12} с и близки к частотам ориентационных колебаний частиц в конденсированной фазе. Для НЦ значения E_a и τ_0 равны соответственно 13 кДж/моль и 7.8×10^{-11} с для температур выше T_g и 8 кДж/моль и 4.6×10^{-10} с – ниже T_g .

В спектрах ЭПР зонда смесей с $c_{\text{ПВБ}} \geq 5$ масс. % (рис. 1) наблюдается суперпозиция узких и широких линий. По данным СВЧ-насыщения спектров ЭПР они не связаны с

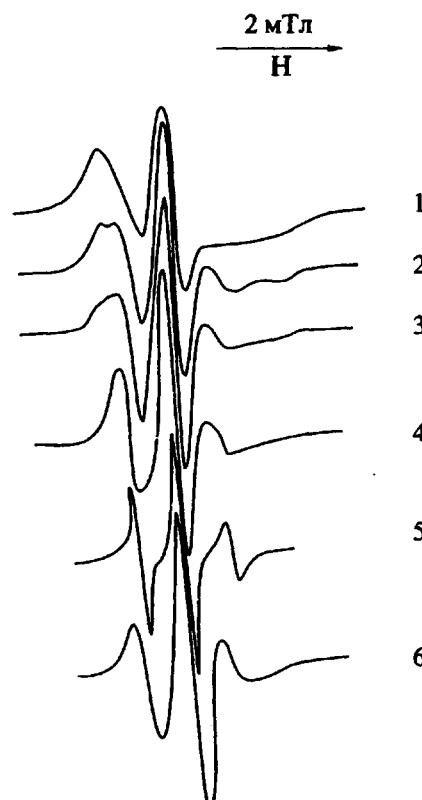


Рис. 1. Спектры ЭПР зонда в смесях НЦ - ПВБ, содержащих 0 (1), 10 (2), 50 (3), 70 (4), 85 (5) и 100 (6) масс. % ПВБ при 350 К.

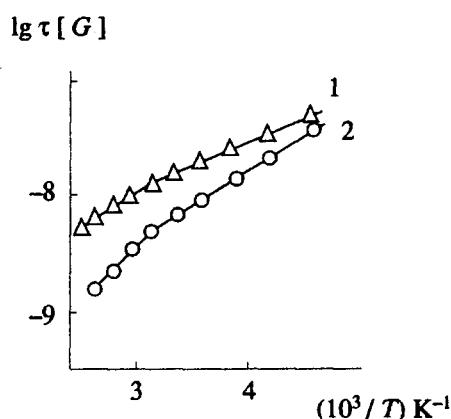


Рис. 2. Температурные зависимости времен корреляции τ зонда в НЦ (1) и ПВБ (2).

анизотропным вращением зондов, а соответствуют радикалам, находящимся в микрообластях с различной интенсивностью молекулярных движений. Существование таких микрообластей указывает на несовместимость НЦ и ПВБ.

Естественно полагать, что спектры зондов в смеси НЦ-ПВБ – это сумма спектров от радикалов, находящихся в НЦ и ПВБ. Каждому

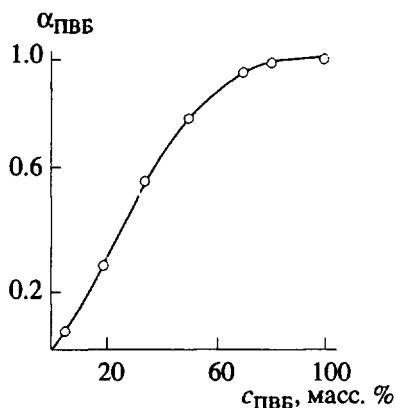


Рис. 3. Зависимость относительного количества зонда в фазе ПВБ от состава смеси.

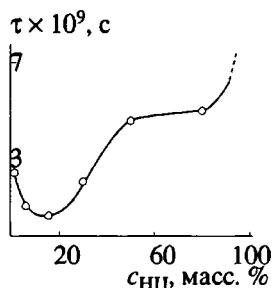


Рис. 4. Зависимость τ вращения зонда в областях ПВБ от состава смеси НЦ-ПВБ при 350 К.

экспериментальному спектру (рис. 1) с помощью микроЭВМ подбирали теоретический, являющийся суммой спектров зонда в НЦ и ПВБ. Относительное количество радикалов в каждой из фаз, определенное двойным интегрированием спектров ЭПР, меняется в зависимости от состава смеси. Анализ приведенных данных (рис. 3) дает дополнительные доказательства микрогетерогенности смеси НЦ-ПВБ. Здесь представлена зависимость относительного количества радикалов в фазе ПВБ (α_{PVB}) от содержания ПВБ в смеси. Величину α_{PVB} можно представить как

$$\alpha_{\text{PVB}} = c_{\text{PVB}} / (c_{\text{NiC}} / k + c_{\text{PVB}}), \quad [5]$$

где k – коэффициент распределения зондов между фазами НЦ и ПВБ. Видно, что экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на кривую, построенную по этому уравнению при $k = 2.5$ (рис. 3).

Такое значение коэффициента k означает, что растворимость радикалов в ПВБ в 2.5 раза больше, чем в НЦ и объясняется тем, что они локализуются только по аморфным участкам НЦ. Поскольку степень кристалличности НЦ составляет 60 - 65% [11], полученное значение $k = 2.5$ означает, что растворимости зондов в ПВБ и аморфных участках НЦ близки. Постоянство величины k для $c_{\text{PVB}} > 5$ масс. % показывает, что

обе фазы при указанных составах обладают свойствами индивидуальных полимеров.

Для прогнозирования свойств двухфазных смесей полимеров важно, происходит ли взаимная модификация компонентов смеси. С этой целью проанализируем зависимость τ зондов, находящихся в фазе ПВБ, от состава смеси (рис. 4). Видно, что увеличение содержания НЦ в смеси более 15 масс. % приводит к уменьшению молекулярной подвижности в участках ПВБ, причем в диапазоне $c_{\text{NiC}} \approx 50 - 80$ масс. % она практически не меняется. Такие изменения свидетельствуют о частичной взаимной модификации компонентов смеси.

Необычным является наблюдаемое на начальном участке увеличение молекулярной подвижности в участках ПВБ. Внедрение небольших количеств (< 15 масс. %) жесткого компонента НЦ способствует разуплотнению полимерных цепей ПВБ. Подобное разрыхление гибкой фазы наблюдали также при микрофазовом разделении в статистических полиблочных полисульфон поли-бутадиеновых сополимерах [12].

Отмеченная модификация может быть результатом образования диффузионных слоев на границе раздела двух полимеров или же происходит ограниченное растворение одного компонента в другом.

Авторы благодарят Н.И. Пунова за предоставление образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краузе С. // Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 70.
2. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
3. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
4. Jamil T., Jamieson A.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1989. V. 27. N. 12, P. 2553.
5. Александрова Т.А., Вассерман А.М., Коварский А.Л., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 5. С. 322.
6. Owens F.J. // J. Macromol. Sci. B. 1984 - 1985. V. 23. N. 4 - 6. P. 527.
7. Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов. М., 1977.
8. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1974. Т. 2.
9. Гумеров Ф.М., Силаев В.А., Сотин В.Ф., Марченко Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 627.
10. Smith P.M. // Eur. Polym. J. 1979. V. 15. N. 2. P. 147.
11. Скирда Л.А., Косточки А.В., Чичиров А.А., Каргин Ю.М., Гарифзянов Г.Г. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по химии и физике целлюлозы. Ташкент, 1982. Т. 1. С. 173.
12. Озерин А.М., Ребров А.В., Крыкин М.А., Вассерман А.М., Сторожук И.П., Даудали А.А., Бакеев Н.Ф. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. № 3. С. 667.

Spin-Probe Study of Microstructure and Molecular Mobility in the Blend Cellulose Nitrate–Polyvinyl Butyral

F. M. Gumerov, I. R. Akhmadeev, V. F. Sopin, and G. N. Marchenko

Research Institute of Chemical Products, Kazan', Ul. Krasnokoksaiskaya 125, Kazan', 420003 Russia

Abstract – Rotational mobility of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl spin probe in blends of high-nitrogen-content cellulose nitrate with polyvinyl butyral is studied in a wide range of temperatures and compositions. Samples were prepared by extrusion, with ethyl alcohol used as a solvent. Cellulose nitrate and polyvinyl butyral form a microheterogeneous structure with modified domains of individual components.