

УДК 541.64:543.422:539.199

МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРАХ, НАПОЛНЕННЫХ ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ

© 1999 г. О. В. Петров, Е. С. Нефедьев

Казанский государственный технологический университет
420029 Казань, Сибирский тракт, 12

Поступила в редакцию 13.04.98 г.
Принята в печать 13.07.98 г.

Исследована кинетики спада спинового эха в образцах жидкого тиокола, наполненного печным углеродом разной степени дисперсности в диапазоне 0–100°C. Неэкспоненциальная форма кинетических кривых при $T > 24^\circ\text{C}$ связана с наличием двух времен корреляции, характеризующих подвижность различных структурных элементов – от малых участков цепей или сегментов ($\tau_f = 10^{-10}–10^{-7}$ с) до макромолекулы как целой ($\tau_s = 10^{-3}–10^{-2}$ с). Увеличение τ_f , обусловленное ростом энергии активации данного типа движения, приводит к постепенному исчезновению зависимости эффективного времени спада T_2 от резонансной частоты, и эффект зависит от степени дисперсности наполнителя. С повышением содержания углерода наблюдается характерное уменьшение усредняемой части второго момента спектра ларморовских частот спинов, связанное с увеличением доли адсорбированного тиокола в общем объеме каучука.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно современным представлениям, наполненные каучуки относятся к так называемым коагуляционным дисперсно-коллоидным системам с ярко выраженным тиксотропными свойствами [1]. При взаимодействии каучука с техническим углеродом (сажей), как и с другими активными наполнителями, между ними возникают адсорбционные связи, которые по прочности занимают промежуточное положение между межмолекулярными (в неполярных каучуках) и химическими связями. Как правило адсорбция макромолекул сопровождается образованием нерастворимого саже-каучукового геля, приводя к тому, что область каучука у поверхности сажи сильно отличается по свойствам от остальной его массы. Количество "связанного" каучука может достигать при этом 40% и более от массы сажи [2, с. 111]. Соответствующая модель саже-каучуковой смеси, в которой частицы наполнителя, окруженные тонким слоем каучукового геля, распределены в массе несвязанного каучука, общепринята и широко используется, например, для описания явлений переноса [3–7] в наполненных каучуках общего назначения.

При достаточно больших концентрациях частицы углерода действуют как полифункциональ-

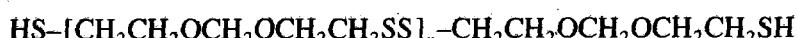
ная поперечная связь, образуя коагуляционно-тиксотропную сетку [8, с. 371].

Снижение молекулярной подвижности, имеющее место при образовании подобных структур, обнаруживается, в частности, в процессах магнитной релаксации [9–12]. В некоторых случаях (например, для ПБ) из массы саже-каучукового геля удается выделить вклад малоподвижного адсорбированного слоя с характеристическим временем магнитной поперечной релаксации, не зависящим от температуры [10, 11]. По некоторым оценкам относительное содержание этой фракции составляет 4% общей массы ПБ [10].

Целью настоящей работы – выяснение влияния наполнителя на результатирующую форму спада поперечной намагниченности, измеряемой методом спинового эха, в полисульфидных олигомерах (ПСО) при температурах, превышающих T_g .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали две марки технического углерода П803 и П234 с удельной поверхностью (по азоту) 35 и 80 м²/г соответственно и жидкий тиокол марки LP-977 общей формулы



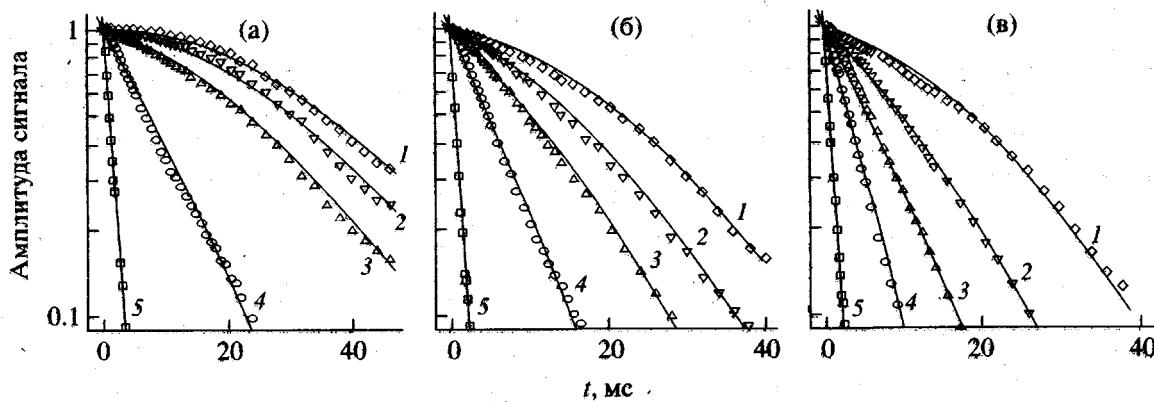


Рис. 1. Влияние температуры на спад амплитуды сигнала эха в образцах с 0 (а), 33 (б) и 80 мас. ч. П234 (в). Резонансная частота 40 МГц, \$T = 373\$ (1), 333 (2), 313 (3), 297 (4) и 273 К (5).

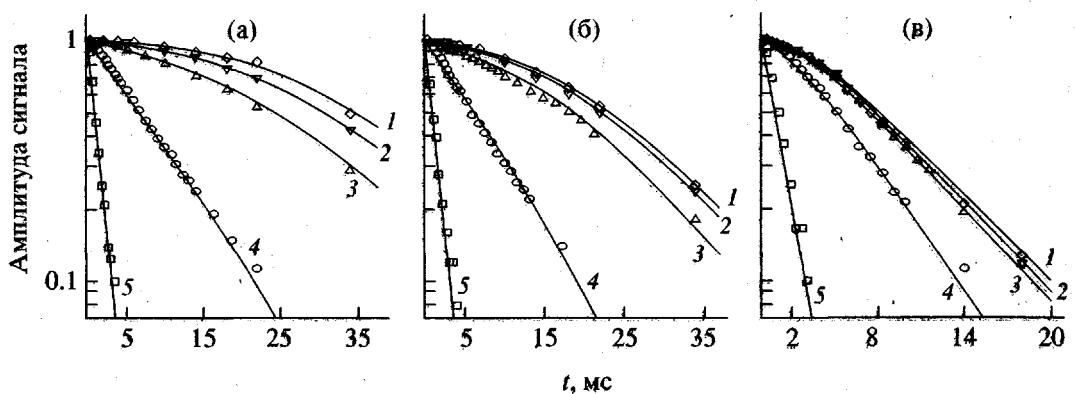


Рис. 2. Влияние температуры на спад амплитуды сигнала эха в образцах с 10 (а), 45 (б) и 80 мас. ч. П803 (в). Резонансная частота 40 МГц. \$T = 373\$ (1), 333 (2), 313 (3), 297 (4) и 273 К (5).

со значениями \$n\$ в интервале 12–14 (\$M = 2100\$–\$2500\$), вязкостью (при 25°C) 10–12 Па и с плотностью 1277 кг/м³ в качестве ПСО. Компоненты смешивали при комнатной температуре в течение 20–30 мин, варьируя содержание углерода от 0 до 80 мас. ч. на 100 мас. ч. тиокола.

ЯМР-измерения проводили на резонансной частоте 12 МГц при комнатной температуре и 40 МГц при температуре от 0 до 100°C методом двухимпульсного спинового эха. О рабочих характеристиках ЯМР-релаксометров сообщалось ранее [13, 14]. Измерения коэффициентов диффузии выполняли на ЯМР-спектрометре высокого разрешения “Tesla BS 567A” (резонансная частота 100 МГц) в импульсном градиенте магнитного поля до 50 Тл/м длительностью 20 мс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 показаны температурные зависимости спада спинового эха (ССЭ) для нескольких

значений концентраций углерода. Исследуемый интервал температур можно разбить на две области: “низкотемпературную”, где ССЭ имеет экспоненциальную форму и характеризуется одним временем спада \$T_2\$, и “высокотемпературную”, где проявляются отклонения от экспоненциальной формы. По мере увеличения концентрации наполнителя верхняя граница низкотемпературной области сдвигается в сторону более высоких температур, причем для образцов углерода с меньшей удельной поверхностью (П803) этот эффект выражен менее отчетливо.

В табл. 1 приведены значения времени спада \$T_2\$ в зависимости от концентрации наполнителя при комнатной температуре. Наблюдаемая при этом зависимость \$T_2\$ от резонансной частоты сохраняется почти во всем диапазоне концентраций (вплоть до 56 мас. ч. для П234 и до 80 мас. ч. для менее дисперсного П803).

Таблица 1. Время T_2 , измеренное на резонансной частоте 40 и 12 (в скобках) МГц, в зависимости от содержания углерода ($T = 24^\circ\text{C}$)

Содержание углерода, мас. ч.	T_2 , мс	
	П803	П234
0	9.88 (6.59)	
1	9.57 (6.77)	9.90 (6.97)
10	8.57 (6.77)	8.42 (6.57)
33	—	6.59 (5.63)
45	6.99 (6.44)	—
56	—	4.80 (4.91)
80	5.95 (6.25)	4.03 (4.18)

Влияние медленных молекулярных движений на форму ССЭ

В ситуации, далекой от условий сильного сужения, ССЭ с хорошей точностью дается соотношениями

$$A(t) = \exp\left\{-\langle\Delta\omega_0^2\rangle\sum_i a_i \tau_i^2 f(t/\tau_i)\right\} \quad (1)$$

$$f(t/\tau_i) = t/\tau_i - 3 + 4 \exp(t/2\tau_i) - \exp(-t/\tau_i),$$

справедливым и, в частности, для марковского нормального процесса спектральной диффузии [15, с. 42]. В этом выражении $\langle\Delta\omega_0^2\rangle$ – второй момент спектра ларморовских частот спинов, τ_i – ха-

рактеристическое время корреляции, соответствующее i -й составляющей молекулярного движения, и a_i – положительные числа, сумма которых равна единице.

В области коротких времен корреляции

$$\tau_i < t \quad \text{и} \quad a_i \langle\Delta\omega_0^2\rangle \tau_i^2 \ll 1 \quad (2)$$

ССЭ подчиняется простому экспоненциальному закону $A(t) \approx \exp(-t/T_2)$, а время спада T_2 обратно пропорционально среднему времени корреляции $\tau_c = \sum_i a_i \tau_i$

$$T_2^{-1} = \langle\Delta\omega_0^2\rangle \tau_c \quad (3)$$

Наличие больших времен корреляции, сравнимых с временем наблюдения, приводит к заметным отклонениям от экспоненциального ССЭ даже при условии, что относительный вклад этих составляющих много меньше единицы. Следуя упрощенной модели, предложенной в работе [16] для описания формы спада сигнала свободной индукции в полимерах, предположим, что группы CH_2 тиокола участвуют одновременно в двух независимых движениях – “мелкомасштабном” и “крупномасштабном” – с характеристическими временами корреляции τ_f и τ_s соответственно. Предположим также, что вклад “крупномасштабной” составляющей $a_s \ll 1$, и τ_f удовлетворяет неравенствам (2). Тогда

$$A(t) = \exp(-a_s \langle\Delta\omega_0^2\rangle \tau_s^2 f(t/\tau_s) - t/T_2), \quad (4)$$

где

$$T_2^{-1} = \langle\Delta\omega_0^2\rangle \tau_f \quad (5)$$

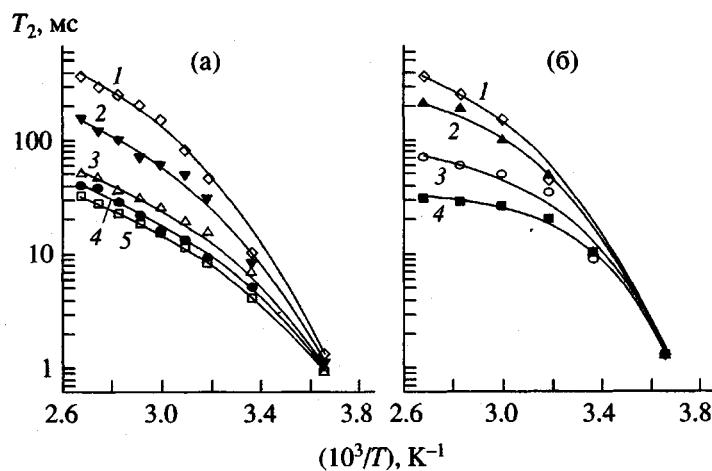


Рис. 3. Зависимость T_2 от обратной температуры в образцах с 0 (1), 10 (2), 33 (3), 56 (4) и 80 мас. ч. П234 (5) (а) и 0 (1), 10 (2), 45 (3) и 80 мас. ч. П803 (4) (б).

Кривые, соответствующие уравнению (4), показаны на рис. 1 и 2 сплошными линиями при условии, что $a_s \langle \Delta \omega_0^2 \rangle = 5 \times 10^3$ рад/ с^2 и $\tau_s = 20$ мс. Исключение составляют смеси с 80 мас. ч. П803, для которых $\tau_s = 2$ мс. Характер изменения третьего параметра этого уравнения T_2 с температурой виден на рис. 3.

Заметим, что, хотя в уравнение (1) не входят члены, отвечающие за частотную зависимость $A(t)$, характерную для малых концентраций углерода (табл. 1), данное приближение дает наглядную картину явления и позволяет делать простые количественные оценки влияния различных составляющих молекулярного движения на кинетику ССЭ.

ССЭ при комнатной температуре

В "низкотемпературной" области влияние "крупномасштабной" составляющей на кинетику спада пренебрежимо мало, и ССЭ с хорошей точностью можно описать одним T_2 . Это дает возможность, используя зависимость T_2 от резонансной частоты (табл. 1), рассчитать время корреляции τ_f "мелкомасштабного" движения и величину усредняемой этим движением части второго момента. Для этого воспользуемся более общим, чем выражение (5), уравнением Бломбергена-Парселла-Паунда [17], отражающим частотную зависимость T_2

$$T_2^{-1} = \frac{1}{3} \langle \Delta \omega_0^2 \rangle' \left[3\tau_f + \frac{5\tau_f}{1 + \omega_0^2 \tau_f^2} + \frac{2\tau_f}{1 + 4\omega_0^2 \tau_f^2} \right], \quad (6)$$

где ω_0 – резонансная частота, $\langle \Delta \omega_0^2 \rangle'$ – усредняемая часть второго момента. Результаты расчетов, выполненных для комнатной температуры, приведены в табл. 2.

Анизотропия движения в присутствии наполнителя

Для обсуждения наблюдаемого уменьшения $\langle \Delta \omega_0^2 \rangle'$ воспользуемся теорией, предложенной в работе [18] для описания магнитной релаксации в сшитых каучуках. Согласно этой теории, ограничения, накладываемые на движение отрезка цепи, заключенного между узлами сетки, приводят к тому, что в наборе времен корреляции появляется бесконечная составляющая τ_∞ , относительный вклад a_∞ которой обратно пропорционален квадрату числа статистических сегментов в этом отрезке цепи. Как следствие – уменьшение на-

Таблица 2. Время корреляции τ_f и усредняемая часть второго момента $\langle \Delta \omega_0^2 \rangle'$ в зависимости от содержания углерода ($T = 24^\circ\text{C}$).

Содержание углерода, мас. ч.	$\tau_f, \text{ нс}$		$\langle \Delta \omega_0^2 \rangle' \times 10^{-9}, \text{ рад}/\text{с}^2$	
	П803	П234	П803	П234
0	18		5.2	
1	24	22	4.1	4.3
10	29	29	3.9	4.0
33	–	39	–	3.8
45	52	–	2.7	–

блюдающей части второго момента (см., например, уравнения (1) и (3)). Полагая, что роль узлов сетки в данном случае играют физические узлы, образованные цепью, адсорбированной на поверхности наполнителя (или цепью, входящей в адсорбированный слой [19, с. 244]), уменьшение наблюданной части второго момента может интерпретироваться как результат увеличения доли адсорбированного ПСО в общем объеме каучука. Тот факт, что наблюданная релаксация не определяется суммой независимых вкладов отдельных областей ПСО, не позволяет, к сожалению, оценить эти ограничения количественно, как это было сделано, например, для наполненного ПБ [10].

Множественная релаксация

Обратимся теперь к физическому смыслу наблюдавших времен корреляции. Естественно предположить, что τ_f и τ_s характеризуют подвижность различных элементов структуры ПСО – от малых участков цепей и сегментов (τ_f) до макромолекул как целых (τ_s) [19, с. 96].

На рис. 4 представлена зависимость $\lg \tau_f$ от обратной температуры для ненаполненного ПСО, найденная из уравнения (6) при условии, что $\langle \Delta \omega_0^2 \rangle'$ не зависит от температуры (движение изотропно). Видно, что с ростом температуры наклон кривой $\lg \tau_f = f(1/T)$ уменьшается, т.е. энергия активации рассматриваемого типа движения падает, качественно подчиняясь уравнению Вильямса–Ланделла–Ферри для энергии активации сегментального движения [8, с. 206].

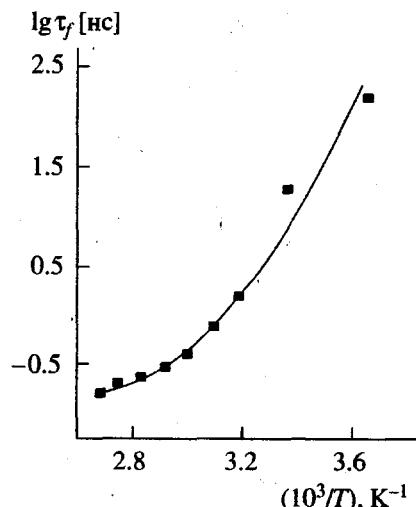


Рис. 4. Зависимость $\lg t_f$ от обратной температуры в ненаполненном ПСО.

Полагая, что τ_s характеризует подвижность макромолекулы как целой, сравним τ_s с характеристическим временем трансляционного движения $\tau_{tr} = R^2/D$, где R – гидродинамический радиус макромолекулы, D – коэффициент диффузии. Измерения в импульсном градиенте магнитного поля показывают, что для ненаполненного ПСО значения D лежат в диапазоне от $2.30 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ (при 40°C) до $3.76 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ (при 90°C); таким образом, для обычных значений $R \approx 5 \times 10^{-6} \text{ см}$ [20, с. 200] τ_{tr} оказывается порядка 10^{-3} с , что приблизительно соответствует $\tau_s(10^{-2}-10^{-3} \text{ с})$. Заметим, что величина τ_s^{-1} примерно того же порядка, что и $\langle \Delta \omega_0^2 \rangle^{1/2}$; именно при таком соотношении частот форма ССЭ наиболее чувствительна к деталям процесса молекулярного движения.

В заключение авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры физики КГТУ З.Ш. Идиятуллину, В.А. Чистякову и А.Н. Темникову за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доннэ Ж.Б. // Тез. докл. Междунар. конф. по каучуку и резине IRC'94. М.: НИИШП, 1994. Т. 1. С. 129.
2. Печковская К.А. Сажа как усилитель каучуков. М.: Химия, 1968.
3. Houwink R. // Rubber Chem. Technol. 1955. V. 29. P. 888.
4. Dannenberg E.M., Brennan J.J. // Rubber Chem. Technol. 1966. V. 39. P. 597.
5. Bartenev G.M., Lyalina N.M. // Rubber Chem. Technol. 1972. V. 45. P. 83.
6. Brennan J.J., Lambert D.N. // Rubber. Chem. Technol. 1972. V. 45. P. 94.
7. Каспаров М.Н., Лепилин В.Н., Перлин Е.Л. // Физикохимия процесса вулканизации. Л.: Изд-во Ленинградского технологического ин-та им. Ленсовета, 1974. С. 113.
8. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит, 1963.
9. Honnold V.R., McCaffrey F., Mrowca B.A. // J. Appl. Phys. 1954. V. 25. P. 1219.
10. Kaufman S., Slichter W.P., David D.D. // J. Polym. Sci. A-2. 1971. V. 9. № 5. P. 829.
11. Brierty M., Kenny J.C. // Proc. 2nd Int. Conf. On Carbon Black. Mulhouse, 1993. P. 355.
12. Минкин В.С. ЯМР в промышленных полисульфидных олигомерах. Казань: Абак, 1997.
13. Чернов В.М. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Казань: Казанский химико-технологический ин-т, 1980.
14. Идиятуллин З.Ш., Темников А.Н., Рыбаков О.В., Кашаев Р.С. // Приборы и техника эксперимента. 1992. № 5. С. 237.
15. Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д. Электронное спиновое эхо и его применение. М.: Наука, 1976.
16. Федотов В.Д., Чернов В.М., Хазанович Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 919.
17. Blomberg N., Purcell E.M., Pound R.V. // Phys. Rev. 1948. V. 73. P. 697.
18. Готлиб Ю.А., Лишинец М.И., Шевелев В.А., Липшанский И.С., Баланина И.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
19. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
20. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.

Magnetic Relaxation and Molecular Mobility in Carbon-Filled Polysulfide Oligomers

O. V. Petrov and E. S. Nefed'ev

Kazan State University of Technology, Sibirskii trakt 12, Kazan, 420029 Tatarstan, Russia

Abstract—The kinetics of spin echo decay in the samples of liquid Thiokol filled with furnace carbon black of variable dispersity was studied in the temperature range 0–100°C. The non-exponential character of kinetic curves at $T > 24^\circ\text{C}$ is connected with the presence of two correlation times, characterizing the mobility of different structural elements: from small chain parts or segments ($\tau_f = 10^{-10}\text{--}10^{-7}$ ы) to the whole macromolecules ($\tau_s = 10^{-3}\text{--}10^{-2}$ s). The increase in τ_f , which is conditioned by increase of activation energy for the mobility mode involved, leads to gradual weakening and disappearance of the dependence of the effective decay time T_2 on the resonance frequency. This phenomenon is affected by the filler dispersity. As the carbon content increases, the averaged part of the second moment of the Larmor spin frequency spectrum exhibits a typical decrease connected with an increase in the adsorbed Thiokol fraction in the filled rubber.