



Л.Н. Бакланенко, А.В. Макаренко

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ**

В статье описана возможность применения методов ИК-спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса, ядерного магнитного резонанса для



исследования механических свойств герметизирующих полимерных бинарных композитов. Цель исследования обусловлена необходимостью оценки совместимости компонентов полимерных композитов для создания современных машиностроительных герметизирующих материалов. Так, метод электронного парамагнитного резонанса позволяет оценить сегментальную подвижность макромолекул в полимерах. Показаны преимущества метода ЭПР с помощью парамагнитного зонда над традиционными методами. В качестве стабильного иминоксильного радикала (СИР) чаще всего применяли 2,2,6,6-тетрапиперидин-1-оксил. Установлено, что повышение температуры испытаний приводит к увеличению сегментальной подвижности макромолекул и росту численных значений коэффициентов поступательной и вращательной диффузии. Установлено также, что увеличение степени кристалличности полимера, определённой по данным рентгеноструктурного анализа, способствует уменьшению сегментальной подвижности макромолекул аморфной фазы и коэффициента диффузии, а также возрастанию времени корреляции. Изменение подвижности макромолекул непосредственно связано с процессами, происходящими в аморфной фазе полимеров. Таким образом, изучение подвижности даёт исследователю метод, позволяющий оценить кинетические параметры макромолекул полимеров.

Достаточно хорошее совпадение значений исследуемого параметра, определяемых двумя независимыми методами, свидетельствует о правильности выбора условий проведения эксперимента и параметров используемых образцов.

Спектроскопические исследования производили методами ИК-спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Методом инфракрасной спектроскопии исследовали полимерные плёнки толщиной 30–100 мкм. Для этой цели использовали Фурье-спектрометр NICOLETTE 5700 и инфракрасный спектрометр UR-20. Концентрация исследуемых веществ в образце согласно закону Бугера – Ламберта – Беера характеризует его оптическую плотность, определяемую [1, с. 21] как

$$D = -\lg \frac{I}{I_0}, \quad (1)$$

где D – оптическая плотность;

I – интенсивность проходящего излучения на исследуемой частоте,

I_0 – интенсивность излучения, падающего на образец.

Для каждого образца характерно наличие фона поглощения с интенсивностью пропускания I_ϕ , обусловленного, в основном, светорассеянием в образце [1, с. 83].

Применение такого метода оправдано тем, что I_ϕ фактически характеризует проходящий через образец световой поток в отсутствие характеристического поглощения.

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволяет исследовать процессы образования и гибели свободных радикалов (СР), а при использовании методик «спинового зонда» [2, с. 117] оценивать сегментальную подвижность макромолекул в полимерах. Исследования осуществляли на радиоспектрометрах РЭ 1301 и РЭ 1306. Чувствительность приёмника составляет 3×10^{10} (спин/см³) при разрешающей способности не ниже 2×10^{-5} (РЭ 1306). Концентрацию радикалов в полимерах определяли по



сравнению площадей спектров исследуемых и эталонных с известной концентрацией. В качестве эталона использовали образец ДФПГ. Площадь спектров определяли путём двойного интегрирования либо взвешиванием.

Изучение вращательной подвижности СИР, вводимого в исследуемый объект из газовой фазы или из раствора, позволяет судить о сегментальной подвижности макромолекул полимера. Традиционные методы ЭПР-спектроскопии (при медленном прохождении через резонанс в отсутствие насыщения, при использовании спектрометров 3-сантиметрового диапазона с напряжённостью магнитного поля около 3300 Гс) позволяют определять время корреляции вращения спиновых зондов и меток в интервале $\sim 5 \times 10^{-11} - 1 \times 10^{-7}$ с, которое в физическом смысле представляют собой величину, обратно пропорциональную частоте вращения парамагнитных частиц. В области быстрых вращений (5×10^{-11} с $< \tau_c < 1 \times 10^{-9}$ с), исходя из модели скачкообразного вращения, значения времени корреляции вращения нитроксильных радикалов рассчитывают по формуле:

$$\tau = 6.65 \times \Delta H_{+1} \left(\sqrt{\frac{I_{+1}}{I_{-1}}} - 1 \right) \times 10^{-10}, \text{ с}; \quad (2)$$

где τ – время корреляции;

ΔH_{+1} – ширина низкочастотной компоненты спектра;

I_{+1} – низкочастотная компонента спектра;

I_{-1} – высокочастотная компонента спектра.

В области медленных вращений (1×10^{-9} с $< \tau_c \leq 1 \times 10^{-7}$ с) время корреляции можно определять с использованием параметра %:

$$\chi = \frac{H_+(\tau) - H_-(\tau \rightarrow 0)}{H_+(\tau \rightarrow \infty) - H_-(\tau \rightarrow 0)} \times 100, \quad (3)$$

где $H_+(\tau)$ – значение напряжённости поля, соответствующее максимуму компоненты спектра в низком поле;

$H_+(\tau \rightarrow 0)$ и $H_-(\tau \rightarrow \infty)$ – значения напряжённости поля, соответствующие максимуму той же компоненты в условиях предельно быстрого и предельно медленного вращения радикала соответственно.

Зависимость χ , от τ , рассчитанная по модели изотропного скачкообразного вращения, позволяет определять время корреляции в интервале 8×10^{-10} с $< \tau_c < 3 \times 10^{-3}$ с (соответствующая зависимость приведена в литературе [3, с. 9, рисунок 4]).

С помощью парамагнитного зонда можно оценивать трансляционную подвижность в полимерных системах десорбционным (сорбционным) методом [4], [5]. Полимерные образцы насыщают радикалом из паров, в запаянных ампулах помещают в резонатор ЭПР-спектрометра и обдувают потоком воздуха. Кинетику десорбции изучают по изменению концентрации радикала в образце. Для описания кинетики десорбции низкомолекулярных веществ из полимеров на начальных стадиях процесса обычно используют уравнение [5]:

$$\frac{q_t}{q_\infty} = \frac{4}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{D_T \cdot t}{l^2}}, \quad (4)$$



где q_t и q_∞ – равновесное количество низкомолекулярного вещества и его количество, десорбированное к моменту времени t ;
 D_T – коэффициент трансляционной диффузии;
 L – толщина плёнки.

Это уравнение справедливо при $q_t/q_\infty < 0,5$. Интенсивность сигнала ЭПР пропорциональна концентрации радикала в образце, и уравнение (4) можно переписать в виде:

$$\frac{q_t}{q_\infty} = \frac{I_0 - 1}{I_0} = \frac{4}{\pi^2} \cdot \sqrt{\frac{D_T \cdot t}{l^2}}, \quad (5)$$

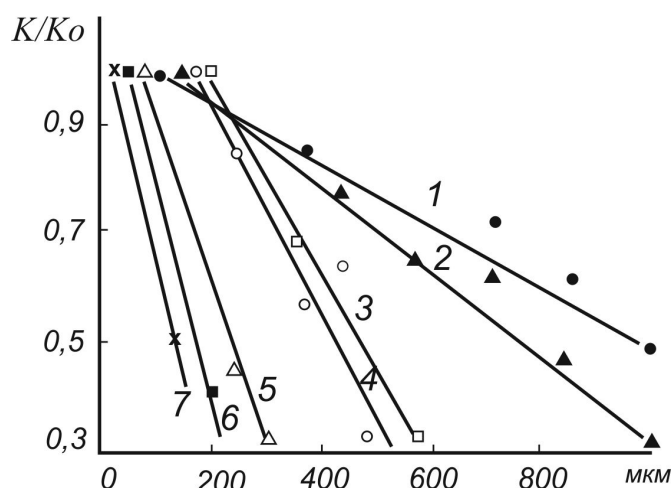
где I_0 и I – интенсивность сигнала ЭПР в начальный момент времени и в момент времени t .

При $q_t/q_\infty > 0,5$ процесс десорбции описывается уравнением:

$$\frac{q_t}{q_\infty} = \frac{I_0 - 1}{I_0} = 1 - \frac{8}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{\pi^2 \cdot D_T \cdot t}{l^2}}. \quad (6)$$

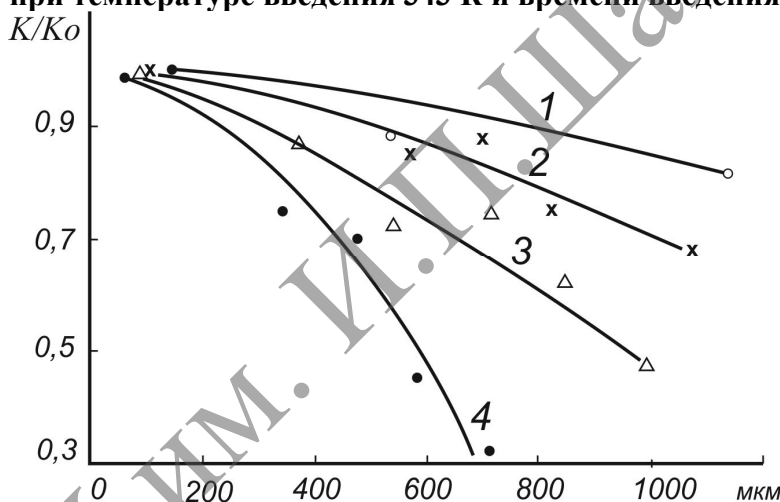
Коэффициенты диффузии, рассчитанные по разным участкам кривой десорбции, различаются незначительно, т. е. оба уравнения можно использовать для определения значений D_T .

В качестве СИР чаще всего применяли 2,2,6,6-тетрапиперидин-1-оксил. Для определения режимов введения СИР в полиэтилен были проведены эксперименты, в которых варьировали температуру и время введения радикала, обеспечивая его проникновение в блочный образец в направлении выбранной грани. Затем параллельно активной поверхности делали срезы, в которых регистрировали концентрацию ПЗ. На рисунке 1 показано изменение концентрации СИР от времени его введения при температуре 343 К. При малом времени введения наблюдается резкое снижение концентрации ПЗ с увеличением расстояния от поверхности введения; так, на глубине 200–300 мкм концентрация уменьшается в 5 раз. Напротив, большее время невыгодно из-за увеличения продолжительности эксперимента. Изменение концентрации от температуры введения при 24-часовой продолжительности эксперимента представлено на рисунке 2. При температуре введения 323 К наличие спектра ЭПР радикала-зонда фиксируется только до глубины 600–700 мкм. При больших температурах введения содержание СИР гораздо выше, однако градиентные зависимости выхолаживаются, а материал образцов претерпевает необратимые структурные превращения. В подобной ситуации следует учитывать цели и задачи эксперимента и, исходя из них, выбирать параметры введения СИР. Во всяком случае для плёночных образцов с учётом достижения неравномерности концентрации ПЗ не более 10–15%, следует рекомендовать температуру введения 323–343 К и время введения $(10–12) \times 10^{-3}$ с.



1 – 24; 2 – 12; 3 – 3; 4 – 2; 5 – 1; 6 – 0,5; 7 – 0,25 часа

Рисунок 1 – Изменение относительной концентрации СИР по глубине образца при температуре введения 343 К и времени введения



1 – 383, 2 – 363, 3 – 343, 4 – 323 К

Рисунок 2 – Изменение относительной концентрации СИР по глубине образца для времени введения 24 часа и температуры введения

Нами также оценивалось влияние толщины образцов и температуры испытаний на коэффициент поступательной диффузии в полиэтилене [6]. Оптимальная температура испытаний, кроме уже установленных критериев, должна максимально способствовать снижению продолжительности эксперимента. Проведённые исследования показали, что данному критерию также удовлетворяет диапазон температур 323–343 К. По методике [7] изучена десорбция стабильного иминоксильного радикала из плёнок полиэтилена в диапазоне толщин 50–460 мкм. Установлено, что повышение температуры испытаний приводит к увеличению сегментальной подвижности макромолекул и росту численных значений коэффициентов поступательной и вращательной диффузии. Проведённые по методике [7] исследования десорбции стабильного нитроксильного радикала из плёнок полиэтилена показали, что при увеличении толщины плёнки процесс замедляется, а вычисленные по кривым десорбции значения коэффициентов поступательной

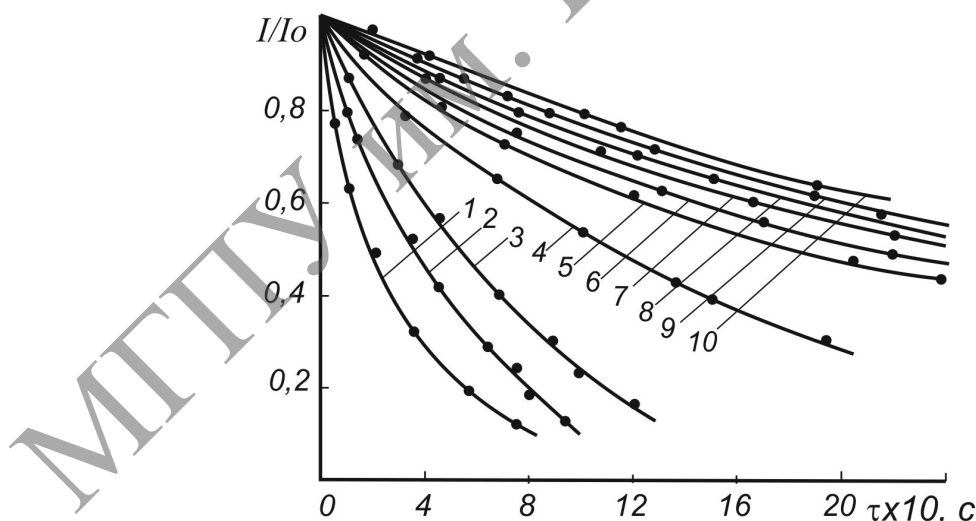


диффузии радикала увеличиваются (таблица 1). При этом видно, что в диапазоне толщины плёнок от 50 до 160 мкм имеет место слабая зависимость коэффициента поступательной диффузии от толщины, а при значительном увеличении толщины плёнки величины коэффициента поступательной диффузии могут отличаться в несколько раз. Полученные результаты свидетельствуют о необходимости более тщательного отбора образцов при исследовании полиэтилена, так как в отличие от результатов, приведённых в работах [5], [7], в нашем случае независимость коэффициента поступательной диффузии от толщины образца отмечается в более узкой области.

Таблица 1 – Температурные зависимости коэффициентов поступательной и вращательной диффузии радикала-зонда в полиэтилене

| Температура, К | 323 | 333 | 343 | 353 | 363 |
|--|------|------|------|------|-------|
| $D_{\text{п}} \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$ | - | 0,48 | 0,84 | 1,94 | 3,40 |
| $D_{\text{в}} \times 10^{-8}, \text{с}^{-1}$ | 3,92 | 5,85 | 6,88 | 8,99 | 10,42 |

Изменение содержания нитроксильного радикала в плёнках толщиной более 120 мкм при десорбции образует область близко расположенных кривых (рисунок 3), что, вероятно, может свидетельствовать о структурных различиях в данных плёнках по сравнению с более тонкими. Коэффициент вращательной диффузии в ещё большей степени зависит от толщины исследуемого образца. Так, при уменьшении толщины плёнок в указанных пределах значения коэффициента вращательной диффузии уменьшаются в 3,5–4,0 раза (таблица 1).



1 – 50, 2 – 70, 3 – 90, 4 – 120, 5 – 160, 6 – 200, 7 – 240, 8 – 310,
9 – 400, 10 – 460 мкм

Рисунок 3 – Временная зависимость относительного изменения концентрации стабильного иминоксильного радикала для плёночных образцов следующих толщин



Известно, что стабильный нитроксильный радикал диффундирует по аморфной фазе полиэтилена. Ввиду этого увеличение степени кристалличности, определённой по данным рентгеноструктурного анализа, с уменьшением толщины образцов (увеличение объёма и упорядоченности кристаллической фазы) приводит к снижению объёма и увеличению упорядоченности аморфной фазы полимера. Это способствует уменьшению сегментальной подвижности макромолекул аморфной фазы и коэффициента диффузии, а также возрастанию времени корреляции.

Показанная на рисунке 4 зависимость позволяет представить соотношение между коэффициентами поступательной и вращательной диффузии аналогично работам [5], [7] в виде:

$$D_T = \alpha \cdot D_B^\beta, \quad (7)$$

где значения α и β для нашего случая равны 37 ± 3 и $3,3 \pm 0,4$ соответственно. Экспериментально полученное соотношение показывает, что температурные зависимости коэффициентов D_T и D_B описываются уравнением Аррениуса и позволяют определить энергии активации диффузионных процессов в полиэтилене.

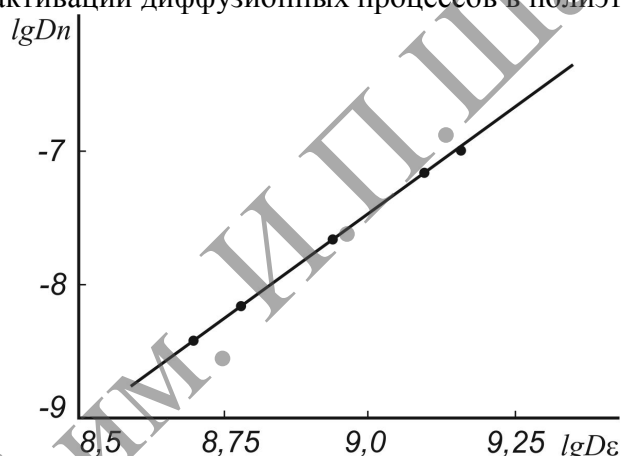


Рисунок 4 – Соотношение коэффициентов поступательной и вращательной диффузии радикала – зонда в ПЭВП

Сравнивая значения коэффициента поступательной диффузии, рассчитанные по кинетическим зависимостям десорбции стабильного нитроксильного радикала (таблица 2), с результатами работы [8], полученными методом тонкого среза, можно утверждать, что они отличаются не более, чем на 10%. Достаточно хорошее совпадение значений исследуемого параметра, определяемых двумя независимыми методами, свидетельствует о правильности выбора условий проведения эксперимента и параметров используемых образцов.

Таблица 2 – Влияние толщины плёночных образцов на структурные характеристики полиэтилена

| Толщина образцов, мкм | 50 | 70 | 90 | 120 | 160 | 200 | 240 | 310 | 460 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $D_{II} \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$ | 0.65 | 0.67 | 0.67 | 0.65 | 0.72 | 0.74 | 0.90 | 1.12 | 1.56 |



| | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $D_B \times 10^{-8}, \text{c}^{-1}$ | 1.99 | 3.81 | 6.04 | 6.08 | 5.95 | 6.89 | 8.46 | 8.33 | 7.25 |
| Степень кристалличности, % | 75 | | 50 | | 46 | | 40 | | |

Изменение подвижности макромолекул непосредственно связано с процессами, происходящими в аморфной фазе полимеров. Таким образом, изучение подвижности даёт исследователю метод, позволяющий оценить кинетические параметры макромолекул полимеров. Большинство радиационно-химических процессов в полимерах протекают с участием свободных радикалов. Метод ЭПР позволяет фиксировать образование и трансформирование СР, идентифицировать их типы, рассчитывать кинетические параметры СР-реакций [8, с. 36].

Исследование полимеров методом ядерного магнитного резонанса (ЭПР) проводили на радиоспектрометре широких линий РЯ-2301 на частоте 40 МГц. Объём образцов без применения блока термостатирования составлял $6 \times 10^{-6} \text{ м}^3$ при разрешающей способности 10^{-6} . Обработка результатов сводится к определению ширины линии (δH , δh), расчёту второго момента ΔH_2^2 . Под шириной обычно понимают расстояние между её точками с наибольшим наклоном к оси абсцисс, что соответствует расстоянию между экстремумами первой производной, регистрируемой прибором. По определению:

$$\Delta H_2^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} h^2 \cdot g(h) \cdot dh, \quad (8)$$

где ΔH_2^2 – второй момент;

h – отклонение внешнего поля от резонансной величины $H_0 = \omega_0/\gamma$ (ω_0 – частота возбуждения, γ – гиромагнитное отношение);

g – распределение внутреннего магнитного поля.

Поскольку зарегистрированная линия $f(h)$ представляет собой производную от $g(h)$, т. е. $f(h) = A \times g'(h)$, где A – некоторый коэффициент, то после несложных преобразований получаем:

$$\Delta H_2^2 = \frac{1}{3} \cdot \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} h^3 \cdot f(h) \cdot dh}{\int_{-\infty}^{+\infty} h \cdot f(h) \cdot dh}. \quad (9)$$

При отсутствии эффекта насыщения площадь под кривой сигнала пропорциональна числу ядер. Поэтому можно считать, что отношение площадей под кривыми, ограничивающими широкую (d_1) и узкую (d_2) компоненты сигнала (или отношение первых компонентов линий при записи производной функции поглощения), равно отношению числа ядер в кристаллической и аморфной фазе. При этом определяют величину высокочастотной жёсткости как отношение первых моментов широкой компоненты и всего сигнала ЯМР. Метод рентгеноструктурного анализа применяли для исследования кристаллической структуры полиэтилена. Рентгеновские спектры отражения снимали на установке ДРОН-2 на медном излучателе ($\text{CuK}\alpha$, $\alpha = 1,537396$) с никелевым фильтром, используя блочные образцы толщиной более 1 мм. Степень кристалличности полимерных материалов определяли по методике Германса-Вейдингера, исходя из соотношения площадей аморфного гало и кристаллических



пиков. По данным работы [9, с. 16] погрешность расчёта степени кристалличности таким методом не превышает 1–3% и определяется формой дифракционной кривой.

Литература

1. Анализ полимеризационных пластмасс / Г.С. Попова [и др.]. – Ленинград : Химия, 1988. – 304 с.
2. Кузнецов, А.Н. Метод спинового зонда / А.Н. Кузнецов. – М. : Наука, 1976. – 210 с.
3. Вассерман, А.М. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. – М. : Наука, 1986. – 245 с.
4. Вращательная и поступательная диффузия нитроксильного радикала в аморфных полимерах / А.М. Вассерман [и др.] // Высокомолек. соед. – 1977. – Т. 19А, № 9. – С. 2083–2090.
5. Барашкова, И.И. Вращательная и поступательная подвижность спинового зонда в системе полимер-растворитель / И.И. Барашкова, А.М. Вассерман // Высокомолек. соед. – 1980. – Т. 25А, № 11. – С. 2540–2545.
6. Диффузия нитроксильного радикала в полиэтилене / Н.Г. Быковская [и др.] // Вестн АН Б. Сер. физ.-техн. наук. – 1987. – № 2. – С. 37–40.
7. Обменные и дипольные взаимодействия и локальные концентрации стабильных радикалов / А.М. Вассерман [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. – 1977. – Т. 13, № 1. – С. 30–34.
8. Стрюков, В.Б. О коэффициенте диффузии парамагнитной молекулы в полимерной среде / В.Б. Стрюков // Докл. АН СССР. – 1968. – Т. 179, № 3. – С. 641–644.
9. Слоним, И.Я. Ядерный парамагнитный резонанс в полимерах / И.Я. Слоним, А.Н. Любимов. – М. : Химия, 1966. – 340 с.

Тезаурус

Полиэтилен – термопластичный полимер этилена. Является органическим соединением и имеет длинные молекулы ...—CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—. Самый распространенный в мире пластик. Представляет собой воскообразную массу белого цвета (тонкие листы прозрачны и бесцветны). Химически- и морозостоек, изолятор, не чувствителен к удару (амортизатор), при нагревании размягчается (80–120° С), при охлаждении застывает, адгезия – чрезвычайно низкая.

Совместимость полимеров – состояние полимерной пары, при котором возникает сильное межмолекулярное взаимодействие посредством, например, водородного связывания; проведения химической реакции между компонентами смеси; введения в систему компатибилизаторов – низкомолекулярных или высокомолекулярных веществ, которые усиливают специфическое межмолекулярное взаимодействие между цепями.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – резонансное поглощение электромагнитной энергии в сантиметровом или миллиметровом диапазоне длин волн веществами, содержащими парамагнитные частицы. ЭПР – один из методов радиоспектроскопии. Парамагнитными частицами могут быть атомы и молекулы, как правило, с нечётным числом электронов (например, атомы азота и водорода, молекулы NO); радикалы свободные (например, CH₃); ионы с частично заполненными внутренними электронными оболочками (например, ионы переходных элементов); центры окраски в кристаллах; примесные атомы (например, доноры в полупроводниках); электроны проводимости в металлах и полупроводниках.

Инфракрасная спектроскопия (ИК) – раздел спектроскопии, охватывающий длинноволновую область спектра (>730 нм за красной границей видимого света). Инфракрасные спектры возникают в результате колебательного (отчасти вращательного) движения молекул, а именно – в результате переходов между колебательными



уровнями основного электронного состояния молекул. ИК излучение поглощают многие газы, за исключением таких как O_2 , N_2 , H_2 , Cl_2 и одноатомных газов. Поглощение происходит на длине волны, характерной для каждого определенного газа, для CO , например, таковой является длина волны 4,7 мкм.

Сегментальная подвижность – состояние макромолекул полимера, при котором происходит переход полимера в эластическое состояние и приводит к резкому снижению модуля упругости.

Свойство – категория, выражающая отношение данной вещи к др. вещам, с которыми она вступает во взаимодействие. Свойство нередко рассматривается как внешнее выражение качества.

Резюме

Бакланенко Л.Н., Макаренко А.В. Спектроскопическое исследование герметизирующих композиционных материалов на полимерной матрице.

Ключевые слова: полиэтилен, совместимость полимеров, электронный парамагнитный резонанс, ИК-спектроскопия, сегментальная подвижность, подвижность макромолекул, механические свойства.

Объекты исследования – основной радиационно-модифицируемый в промышленности термопластичный полимер – полиэтилен высокого и низкого давления.

Предмет исследования: совместимость полимеров в композиционных материалах, оцениваемая различными методиками.

Цель исследования: разработка новых методик оценки совместимости полимеров, способствующая созданию герметизирующих композиционных полимерных материалов на основе термопластов с заданными параметрами долговечности и износостойкости, обеспечивающими длительную работоспособность узла трения.

Методика исследования и аппаратура: при исследовании совместимости полимеров для уплотнительных материалов были использованы методы испытаний, в том числе ИК-спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс, ядерный парамагнитный резонанс, рентгеноструктурный анализ.

Разработаны методики оценки совместимости полимеров для уплотнительных материалов на основе полиэтилена.