

Направления рукописи



Николаев Иннокентий Александрович

**ИЗУЧЕНИЕ ЭЛАСТОМЕРОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ
МЕТОДИКАМИ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

Специальность 02.00.04 - физическая химия

Автореферат диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Йошкар-Ола-2004

Работа выполнена в Марийском государственном техническом университете

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Ю.Б. Грунин

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Н. М. Скулкин


кандидат физико-математических
наук, доцент Ф. Л. Аухадеев

Ведущая организация: ЗАО НЦ «Хроматэк»

Защита состоится 24 декабря 2004 года в 14 ч. в на заседании
диссертационного совета К 212.115.03 при Марийском государственном техни-
ческом университете по адресу: 424000, Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола,
пл. Ленина 3, конференц-зал

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Марийского государст-
венного технического университета

Автореферат разослан 23 ноября 2004 года

Учёный секретарь диссертационного
совета, кандидат химических наук  Т.В. Смотрина

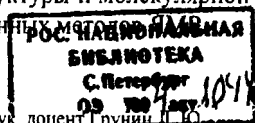
¹Актуальность проблемы. В настоящее время расширяется область применения эластомеров искусственного происхождения, поскольку их производство оказывается значительно более дешевым, чем синтез эластомеров на основе натурального каучука. Увеличивается номенклатура, синтезируются новые материалы, которые смогут в будущем заменить многие исчерпаемые природные ресурсы.

Среди множества методов исследования молекулярной структуры эластомеров особое место занимает ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Чрезвычайно важным и нужным направлением является попытка применения модифицированных методов ЯМР низкого разрешения (в магнитных полях $< 0.5 \text{ Тл}$ и с большим градиентом магнитного поля) в исследовании эластомеров, особенно в условиях, схожих с условиями их производства (высокая температура и т.п.). Вполне очевидно, что применение стандартных лабораторных систем ЯМР в условиях, например реометрического эксперимента представляется не вполне возможным вследствие малого объема для размещения магнитной системы либо необходимостью специального приготовления образца.

Так называемый "поверхностный ЯМР" в данный момент является перспективным направлением развития аппаратного обеспечения ЯМР эксперимента и базируется на измерениях характеристических времен спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации. Если бы было возможно с помощью поверхностного ЯМР получить важные физико-химические данные об эластомерах, коррелирующие с результатами применяющихся в данное время общепринятых механических методов анализа, то это принесло бы несомненный выигрыш для исследователя, так как продукцию фирм-производителей аппаратного обеспечения классических методов исследования эластомеров характеризует высокая цена и значительные габариты оборудования. Внедрение ЯМР систем в процесс исследования эластомеров позволило бы значительно удешевить процедуру диагностики, повысить достоверность данных, получаемых ныне применяющимися методами и возможно частично заменить их.

Исследование эластомеров модифицированными методиками протонного магнитного резонанса в свете вышеизложенного представляется достаточно важной научно-технической задачей.

Целью работы является исследование структуры и молекулярной динамики эластомеров на основе модернизированных методов ЯМР



¹ Соруководителем работы является кандидат химических наук, доцент Г.рунин

В диссертации решались следующие конкретные задачи:

1. анализ зависимости времен ядерной магнитной релаксации от степени вулканизации эластомера при разной температуре;
2. изучение структуры эластомер-наполнитель на образцах этилен-полипропилен-диеновых резин (EPDM). Вычисление возможных физико-химических характеристик материала;
3. исследование вулканизации полидиметилсилоксана (ПДМС) при помощи протонной магнитной релаксации;
4. интроскопические исследования макроструктуры резиновых материалов с помощью поверхностного ЯМР;
5. модернизация экспериментального оборудования;

Научная новизна:

1. Разработана и апробирована новая концепция датчика поверхностного ЯМР, оснащенного специализированной планарной радиочастотной катушкой с высокой чувствительностью и большим отношением сигнал-шум по отношению к существующим аналогам;
2. На основе теории свободного объема и теории ядерной магнитной релаксации в полимерах разработана методика расчета динамических параметров цепей эластомеров.
3. Экспериментально показана применимость уравнения Геррманна и найдены его характеристические коэффициенты для расчета температуры стеклования эластомерных материалов при измерении их ЯМР характеристик с импульсной последовательностью Хановского эхо;
4. Продемонстрирована значительно более высокая чувствительность метода ЯМР в измерении степени сшивки силиконовых резин по сравнению с реометрическими методами. Показано, что данные реометрических измерений времени вулканизации полидиметилсилоксанов оказываются как минимум в два раза ниже реальных значений;
5. Впервые экспериментально продемонстрирована возможность изучения макроструктуры эластомеров с разрешением не хуже 0.1 мм методами поверхностной томографии ЯМР.

Практическая значимость работы:

Разработан широкополосный аналого-цифровой блок релаксометра ЯМР. Измерительный комплекс успешно внедрен в эксплуатацию в техническом университете города Аахен, Германия

и научно-исследовательской лаборатории PHOENIX Lab, Германия;

2. Разработана методика одновременной оценки температуры стеклования эластомеров, времен корреляции и энергии активации вращательных движений их функциональных групп;
3. Показана возможность применения модифицированных датчиков поверхностного ЯМР в интервале рабочих температур до 433 К, что на 100 К превышает верхний предел существующих аналогов;
4. Разработан многоканальный спектрометр - томограф ЯМР, позволяющий осуществлять измерения одновременно на пяти датчиках.

Автор выносит на защиту:

1. Экспериментально полученные температурные зависимости времени спин-спиновой релаксации от степени вулканизации в эластомерных образцах;
2. Зависимости ЯМР характеристик систем эластомер - наполнитель от температуры.
3. Кинетические кривые вулканизации силиконовых эластомеров при различных условиях окружающей среды;
4. Методику расчета динамических параметров эластомерных цепей, основанную на теории свободного объема и теории ЯМР релаксации в полимерах.
5. Концепцию повышения чувствительности датчиков поверхностного ЯМР.

По теме диссертации опубликовано 6 печатных работ.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на: 8,9,10, 11 Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола, 2001-2004); 5 и 7 молодежной научной школе: «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений.» (Казань, КГУ, 2001, 2003); Международном семинаре «Modern Development of MRI and Spectroscopy» (Казань, 2001); Международном симпозиуме и летней школе «NMR in Condensed Matter. NMR in Heterogeneous Systems», Санкт-Петербург, 2004; конференциям по итогам НИР Марийского государственного технического университета за 2000-2004 гг. Разработанная аппаратура экспонировалась на выставках: "Hannover Messe" (Ганновер, 2002); "Наука. Научные приборы - 2002" (Москва, 2002); "Internationale Kautschuk-Tagung - 2003» (Нюрнберг, 2003) и внутривузовской выставке по итогам НИР. Часть работ выполнена в рамках Государственного Контракта с Минпромнауки России, НИР №71/2000

«Разработка измерителя удельной поверхности дисперсных и пористых материалов».

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы. Объём диссертации - 120 страниц, включая 50 рисунков, 12 таблиц.

Во введении показывается актуальность выбранной темы, формируется цель работы, дано краткое описание содержания диссертации. Здесь же формулируются цели и задачи работы.

В **главе 1**, посвященной обзору литературы, обобщены особенности эластомерных материалов, современные представления об их структуре, конкретизируется состав и свойства изучаемых объектов, дается представление о процессе вулканизации, специфике системы эластомер-наполнитель. Обсуждается приложение метода ЯМР в исследованиях эластомеров, приводятся сведения о сущности самого метода, рассматриваются особенности ЯМР в неоднородных полях.

В **главе 2** дается характеристика объектов исследования, дается описание сконструированного для исследований аналого-цифрового блока релаксометра ЯМР, его характеристики, особенности программного обеспечения. В соответствии с целями работы приводится расчет и конструкция магнитного датчика, многоканального коммутатора, системы поверхностной томографии и методическое обеспечение измерений.

Глава 3 содержит описание поставленных экспериментов, анализ полученных данных, с использованием информации о временах релаксации выводятся уравнения для определения физико-химических характеристик исследуемых объектов, проводится расчет нормировочных коэффициентов для разных типов используемой аппаратуры для достижения идентичности полученных данных.

Краткое содержание работы. Говоря об изучении эластомеров, можно заметить, что значительная часть исследований принадлежит анализу их взаимодействия с наполнителями, введение которых в объем эластомера значительно улучшает его механические характеристики. Широко применяющимся на сегодняшний день наполнителем является диспергированный активированный уголь, вследствие его уникальной способности делать структуру полимера более прочной. Эффект улучшения механических свойств эластомера при заполнении углем объясняется взаимодействием частиц угля с полимерными цепочками - при смешивании образуется связанная резина, представляющая собой некоторый объем эластомера оказывается прочно связанным с частицами наполнителя (рис. 1). До сих пор не ясно, является ли природа этих взаимодействий физической или химической. Связанная резина по своим свойствам резко отличается от обычной. В [1] показано существование двух областей (слоев) с низкой и относительно высокой подвижно-

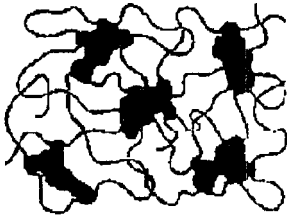


Рис. 1. Полимерные цепи, связанные наполнителем

стью, первая относится к области взаимодействия эластомера и частиц наполнителя, а вторая - к чистому эластомеру. Эти области характеризуются разными значениями времени спин-спиновой релаксации T_2 , что свидетельствует о большой разнице в молекулярной подвижности [2], особенно резко разделение компонент заметно на повышенной температуре. Описанные в [2, 3] методики делают возможным получение сведений о структуре эластомера методами ЯМР, а в [2] приводится описание явления возникновения «интерфейса» связанной резины. В основном, изучение связанной резины используется при анализе эффекта упрочнения эластомеров и взаимодействия системы эластомер-наполнитель. Подобные данные нужны для предсказания конечных свойств эластомера. Кроме взаимодействий в системе эластомер-наполнитель интересным является эффект вулканизации, процесс превращения вязкой сырой резины в эластичный материал путем химической сшивки полимерных цепей. Этот процесс очень хорошо отслеживается реометрическим способом. В настоящее время для анализа механических свойств эластомеров, особенно во время процесса вулканизации, в резиновой и каучуковой промышленности применение реометрического оборудования является общепринятым, главным внимание при этом уделяется таким параметрам, как упругость и вязкость. Однако величина T_2 также связана с этими характеристиками, поэтому весьма интересной представляется интеграция реометрического метода анализа с ЯМР, особенно поверхностным. Ситуация, однако, осложняется тем, что проведение измерений на высоких температурах с помощью датчиков ЯМР неизбежно связано с температурным дрейфом магнитного поля, возникновением паразитных шумов в электрических цепях и, как следствие, снижением чувствительности датчика и большой погрешностью измерений.

Объекты исследования были следующие:

- 1 группа образцов была предоставлена фирмой PHOENIX AG и представляла собой образцы вулканизированных эластомеров 2 типов, каждый с разной степенью вулканизации: 20, 40, 60, 80 и 100%.

- 2 группа образцов была представлена компанией Degussa AG, разрабатывающей наполнители для эластомеров, и являлась невулканизированной этилен-полипропилен-диеновой резиновой основой (EPDM "Keltan 512") с разными типами наполнителей (табл. 3).
- 3 объект - полидиметилсилоксановый герметик SILICON 10IE фирмы GE Bayer - характерный представитель семейства однокомпонентных самовулканизирующихся при комнатной температуре материалов. Процесс сульфидной вулканизации углеводородных эластомеров сходен с процессом вулканизации силиконовых эластомеров, поэтому для наблюдения процесса вулканизации без подвергания датчика высокой температуре данный материал является идеальным.
- 4 группа - образцы от Yokohama Rubber Company, представляющие собой элементы шинных покрытий с пространственным распределением эластичности и продукция фирмы PHOENIX AG, представляющая собой армированный полимерный материал, предназначенный для изготовления автомобильных амортизаторов.

Для проведения измерений нами был **разработан аналого-цифровой блок релаксометра ЯМР**. Очевидно, что для экспериментов в широком диапазоне температур применение аналогового тракта с фиксированной рабочей частотой неприемлемо вследствие того, что магнитное поле датчика будет дрейфовать при изменении температуры, вследствие чего необходима вариация резонансной частоты приемно-передающего контура и рабочей частоты релаксометра. Поэтому внешний опорный генератор был построен на основе синтезатора частоты фирмы Analog Devices AD9850, позволяющем охватывать диапазон рабочих частот эксперимента от 1 до 30МГц.

Цифровые схемы (программатор импульсов, система аналого-цифрового преобразования) реализованы с использованием технологии программируемых логических матриц фирмы ALTERA, что позволило существенно минимизировать габаритные размеры устройства и обеспечить гибкость его настройки и переконфигурации.

Основные параметры релаксометра приведены в таблице 1. Кроме того, в работе был использован релаксометр ПРОТОН-20М с классической магнитной системой, работающий на фиксированной частоте 20МГц.

Таблица 1

Параметр	Значение
Рабочая частота	1-30 МГц
Длительность 90°-импульса	2.5 мкс
Программируемый фазовый сдвиг РЧ-импульсов	0°, 90°, 180°, 270°
Время восстановления чувствительности	8 мкс
Импульсная последовательность	Программируемая
Коэффициент усиления приемного тракта	Регулируемый
Макс. коэффициент усиления приемного тракта	10 ⁷
Диапазон линейного усиления приемника	48 дБ
шаг дискретизации АЦП	Программируемый
Минимальный шаг дискретизации АЦП	0.1 мкс
Число разрядов АЦП	8 или 10
макс. диапазон измеряемых спектров	500 кГц
частотное разрешение в спектре	100 Гц
операционная система управляющих программ	Windows 9x, NT, Me, 2000, XP
связь с компьютером	USB, LPT
программная совместимость данных	Origin 6.1, STATISTICA

Для проведения экспериментов нами было сконструировано несколько датчиков поверхностного ЯМР на основе технологии NMR-MOUSE®. Отличительной особенностью этого типа датчиков от традиционных магнитных систем является сильная неоднородность постоянного магнитного поля B_0 , формируемого U-образной магнитной системой. Радиочастотная катушка находится в плоскости наконечников магнитов с целью быть расположенной как можно ближе к поверхности образца. Как и в традиционных магнитных системах, радиочастотное поле B_1 направлено перпендикулярно постоянному полю магнитов. Из-за высокой неоднородности полей (как радиочастотного, так и постоянного) наблюдается очень быстрый спад поперечной намагниченности, вследствие чего прямое наблюдение ССИ невозможно из-за неизбежного наличия переходных процессов приемной системы после действия мощных радиоимпульсов передатчика. По причине высокой неоднородности поля объем образца, для которого выполняется условие ядерного магнитного резонанса, очень мал, вследствие чего уровень принимаемого сигнала небольшой и отношение сигнал/шум низкое. Вследствие крайне быстрого спада намагниченности наблюдение последней возможно только с помощью методик, реализующих принцип спинового эхо. При этом типичная ширина наблюдаемого эхо-сигнала составляет около 10 мкс. Однако

такой тип датчиков обладает неоспоримым преимуществом - мобильностью, кроме того, процедура приготовления образцов минимизирована до предела, так как для эксперимента достаточно поместить исследуемый объект непосредственно на поверхность РЧ-катушки. Первый сконструированный нами датчик отличался от описанных в [4] образцов датчиков NMR-MOUSE® тем, что в корпус датчика был встроен предусилитель, позволяющий поднять уровень сигнала до передачи по коаксиальному кабелю на основной усилитель спектрометра ЯМР, что позволило значительно повысить отношение сигнала к шуму. Второе отличие - применение планарной спиральной радиочастотной катушки в отличие от соленоидальной. Однако использование такого датчика на температурах свыше 80°C из-за некорректной работы резонансных радиочастотных схем при таких температурах невозможно. Было решено остановить выбор на использовании планарной РЧ-катушки, а после апробации нескольких вариантов конструкции датчика и геометрии радиочастотных катушек был остановлен выбор на датчике, реализованном на редкоземельных (NdFeB) магнитах квадратного (60x60мм) сечения (рис. 2а) Кроме того, для достижения максимально возможной чувствительности и отношения сигнал/шум была применена особая двусторонняя планарная

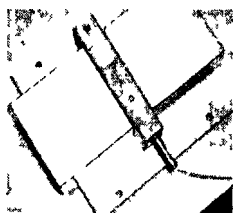


Рис 2а Внешний вид
экспериментального

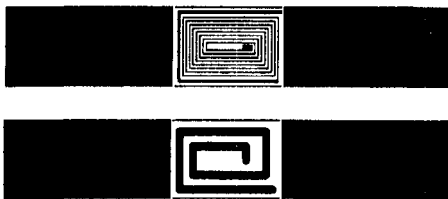


Рис 2б Радиочастотная катушка (нижний и
верхний слой)

РЧ-катушка (рис. 2б), нижний виток которой расширяет чувствительную область и увеличивает глубину проникновения верхней части катушки, увеличивая коэффициент заполнения и улучшая отношение сигнал/шум. Значение этого отношения при наблюдении эхо Хана посредством датчика было равным 10,5, в то время как у лучшего зарубежного аналога¹ оно не превышает 8. Измерения проводились с помощью датчика, помещенного в термостат вместе с образцом

Эксперимент с первой группой образцов заключался в нахождении зависимости времени T_2 в резине различных типов от степени

¹ Bar-magnet MOUSE® RWTU Aachen

вулканизации на разной температуре, поскольку производителем было заявлено, что до 150°C при использовании реологического анализа никакой зависимости найдено не было. В эксперименте использовалась методика, основанная на применении затухания эхо Хана. Так как образцы действительно не показали каких-либо изменений T_2 в интервалах 20-50°C, измерения проводились на температурах 90°C и 120°C с ручной перестройкой резонансного контура и программной подстройкой рабочей частоты.

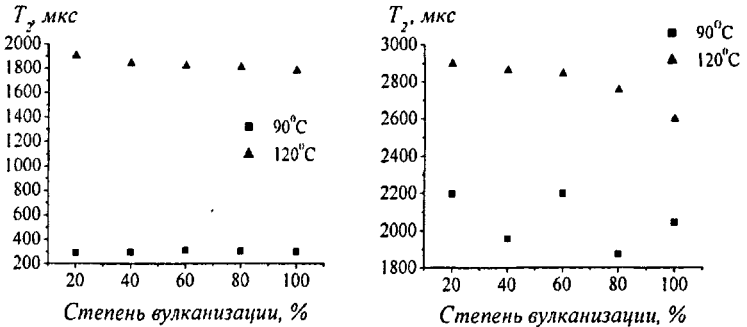


Рис. 3а. Зависимость T_2 от степени вулканизации в образце типа 1 при 90°C и 120°C

рис. 3б. Зависимость T_2 от степени вулканизации в образце типа 2 при 90°C и 120°C

После обработки данных получены следующие зависимости T_2 от степени вулканизации при высоких температурах (рис. 3а и 3б). Как видно из графиков, ЯМР анализ показывает повышение молекулярной подвижности у обоих типов резины, коррелирующее со степенью вулканизации. Ценность этого эксперимента в том, что в ходе его показана возможность применения датчика NMR-MOUSE® в условиях повышенных температур, вопреки сложившемуся мнению о невозможности применения датчиков поверхностного ЯМР при температурах выше 50°C.

С помощью образцов 2 группы была сделана попытка проанализировать систему эластомер-наполнитель для обнаружения и выявления свойств «интерфейса» в рассматриваемой структуре. Измерения проводились в интервале температур от комнатной до 120°C с использованием затухания эхо Хана и солид-эхо, однако нетрудно видеть отсутствие ярко выраженной отдельной короткой компоненты, мало изменяющейся при повышении температуры (рис.4а-г).

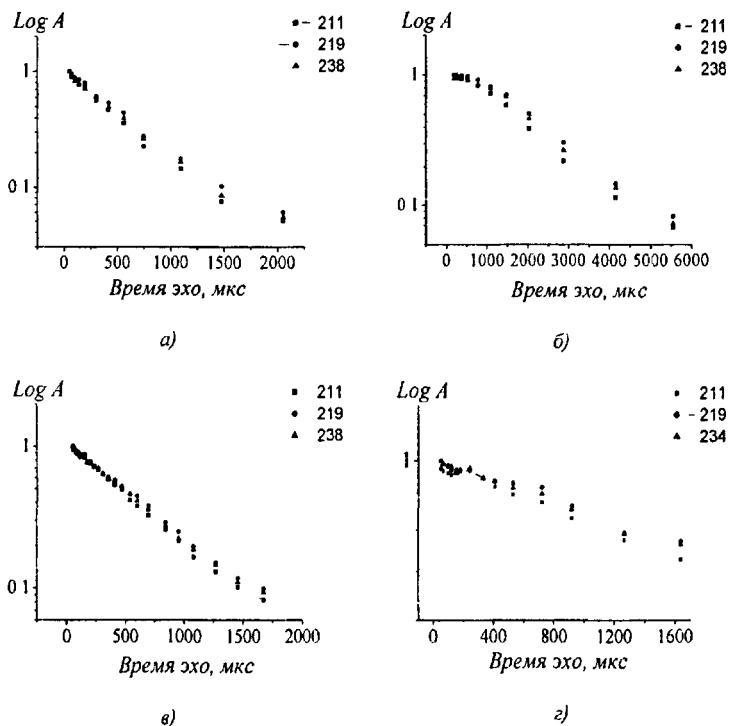


Рис 4 Затухание эхо Хана на температуре 25°C (а), 120°C (б) и затухание сочид-эхо на температуре 26°C (в) и 120°C (г) в логарифмической шкале (A - амплитуда эхо) наблюдавшиеся в образцах EPDM Номера образцов соответствуют табл. 3

К сожалению, точность наших измерений снижалась по причине необратимого ослабления магнитного поля датчика вследствие длительного влияния высокой температуры (разупорядочивание структуры магнита). При анализе результатов был сделан вывод, что в этиленполипропилен-диеновой резине с данными наполнителями не образуется малоподвижный интерфейс, подобный описанному в [2], он более подвижен, чем ожидалось.

На основе теории свободного объема (1):

$$\log \frac{\eta_g}{\eta} = \frac{\frac{v^*}{v_g} (T - T_g)}{\frac{v_g}{v_m \Delta \alpha} + T - T_g} \quad (1) \quad C_1 = \frac{v^*}{v_g} \quad (1.1) \quad C_2 = \frac{v_c}{v_m \Delta \alpha} \quad (1.2)$$

описывающего поведение вязкости вещества η при температуре T (где η_g - вязкость при температуре стеклования T_g) и принимая с учетом литературных данных постоянные значения эмпирических коэффициентов $C_1=17.44$ и $C_2=56.1$ K;

$$\text{уравнения Аррениуса: } \tau_c = \tau_0 e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (2);$$

$$\text{уравнения WLF: } \log \frac{\phi}{\phi_g} = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (3), \text{ описывающего частоту}$$

молекулярных перемещений ϕ в зависимости от температуры (ϕ_g частота молекулярных перемещений при температуре стеклования T_g);

экспериментальных данных о температурной зависимости T_I (рис.5а) вычислены:

- энергия активации E_a вращательных движений боковых цепей с учетом литературных данных [2] и второго момента M_2 для образцов EPDM при значениях температуры, значительно ниже температуры стеклования;
- время корреляции этих движений на температуре стеклования T_g с учетом полученного отношения

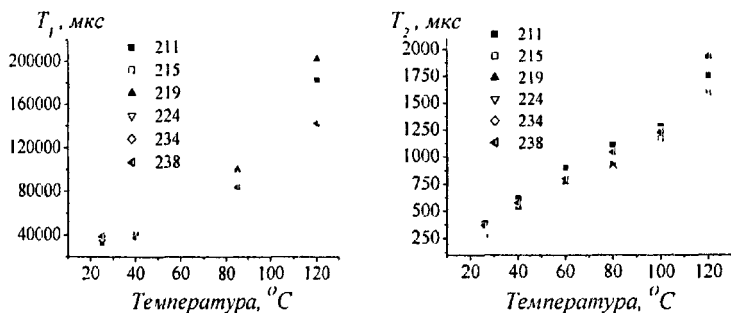
$$\log \frac{\tau_{cg}}{\tau_0} = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (4),$$

где τ_{cg} - время корреляции молекулярных движений на температуре стеклования, τ_0 - параметр уравнения Аррениуса.

Из сравнения полученных значений $E_a \sim 3.6$ ккал/моль со значениями кинетической энергии вращения различных функциональных групп [5] нами сделан вывод о том, до 60-80°C основной канал спин-спиновой релаксации в EPDM обусловлен вращением метильных групп и не зависит от степени сшивки и взаимодействия эластомера с напол-

нителем. На основании теории Бломбергера-Парселла-Паунда рассчитана теоретическая зависимость T_2 от температуры (рис. 6) с учетом найденных температурных зависимостей и времен корреляции.

При исследовании зависимости релаксационных процессов у образцов 2 группы обнаружено отклонение экспериментальных данных от теоретических (рис. 6) после значения температуры 80°C , что можно отнести к вкладу колебательных движений полимерных цепей. Подобное отклонение наблюдалось у всех образцов группы 2.



а)

б)

Рис 5 Температурная зависимость T_1 (а) и T_2 (б) в образцах EPDM. Номера образцов соответствуют табл. 3

При измерении времен спин-спиновой релаксации при помощи импульсной последовательности Карра-Парселла, огромное значение на воспроизводимость результатов имеет точность настройки рефокусирующих и возбуждающих импульсов. В условиях неоднородных магнитных полей поверхностных датчиков ЯМР самого понятия точной настройки длительности радиочастотного импульса не существует, а используются так называемые оптимальные параметры. Как результат, отсутствует воспроизводимость экспериментов идентичных образцов на различных датчиках. С целью преодоления этой трудности было предложено измерять параметры спин-спиновой релаксации при помощи спадов Хановского эха.

Данный подход оказался свободным от упомянутых выше артефактов, однако, при этом возросло время, затрачиваемое на единичный анализ. Более того, потребовалась корректировка уравнения Геррманна, связывающего измеренные величины T_2 с температурой стеклования, которая являлась одной из целей нашего исследования. В таблице 2 приведены вычисленные нами коэффициенты уравнения Геррманна [3]

для последовательности Хановского эхо и использованных типов ЯМР-оборудования, а именно ПРОТОН-20М и NMR-MOUSE®, расчеты проводились с учетом данных, предоставленных Degussa AG, в частности была предоставлена информация о температуре стеклования EPDM -основы (образец 211).

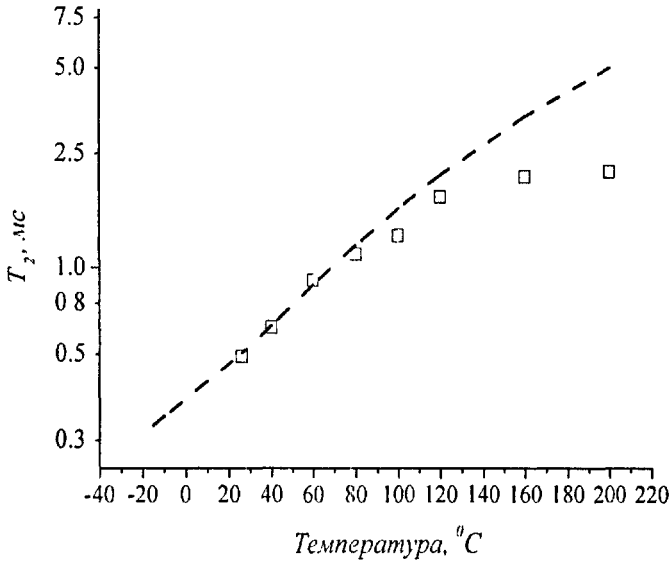


Рис 6 Теоретически рассчитанная (---) и экспериментально полученная для образца 211 (□) зависимость T_2 от температуры

Таблица 2

Тип прибора	a	b	c
ПРОТОН-20М	-5.9	5.58	0.27
NMR-MOUSE®	-7	45	0.2

С учетом полученных коэффициентов была вычислена температура стеклования для остальных пяти образцов. Данные приведены в табл.3.

Классический процесс термической вулканизации трудно исследовать без значительных погрешностей при высоких температурах вследствие естественных причин. Однако существует ряд материалов, для

процесса сшивки которых нет необходимости в высокой температуре, например, полидиметилсилоксановые эластомеры.

Для исследований был использован SILICON 101E фирмы GE Bayeg, применяющийся в качестве самовулканизирующегося под действием атмосферной влажности уплотнителя-герметика.

Таблица 3.

№ образца	Наполнитель	Температура стеклования, °C
211	Без наполнителя	-75
215	N121	-80
219	Ecorax1720	-85
224	N990	-82
234	Ultrasil7000	-79
238	Ultrasil7000+Si69	-77

При проведении эксперимента образец ПДМС был размещен на покровном стекле толщиной 0.1 мм над радиочастотной катушкой, что обеспечивало ему хороший контакт с атмосферной влажностью, ускоряя процесс вулканизации.

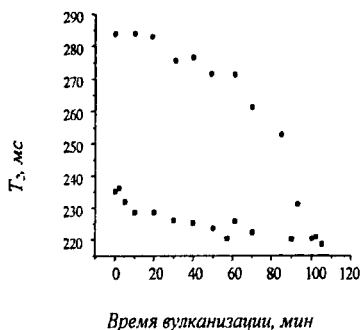


Рис 7а. Зависимость времени релаксации T_2 в образце ПДМС в закрытом датчике релаксометра ПРОТОН-20М при температуре 40°C (●) и датчике поверхностного ЯМР при температуре 26°C (■)

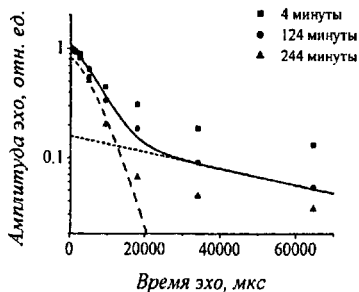


Рис 7б. Затухание спинового эхо в ПДМС при разных длительностях вулканизации

На рис. 7а приводятся данные о зависимости времени T_2 от времени вулканизации, снятые на разных типах релаксометров: в закрытом датчике релаксометра ПРОТОН-20М и открытом датчике типа NMR-MOUSE®. Очевидно, что замкнутый объем замедляет процесс вулканизации по сравнению с условием контакта образца с атмосферной влажностью, процесс вулканизации во втором случае более близок к услови-

ям эксплуатации материала, поэтому поверхностный ЯМР является более предпочтительным методом отслеживания процесса вулканизации в самовулканизирующихся материалах. Как видно из рис. 76, на котором приведены данные о затухании спигового эхо, снятые в течение разного времени (4, 124 и 2444 минуты с равными интервалами) в процессе сшивки ПДМС-цепочек, несмотря на их гибкость и достаточный свободный объем происходит образования двух хорошо различимых фракций с разной подвижностью, процесс схож с образованием интерфейса связанной резины, обусловленный взаимодействием ПДМС-цепочек с частицами диоксида кремния, использующегося в качестве наполнителя. Заявленное производителем время 100% вулканизации составляет 24 часа.

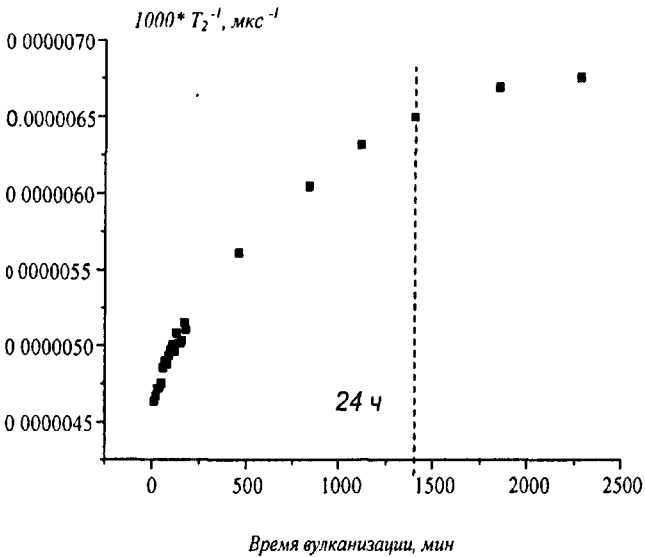


Рис 8. Скорость спин-спиновой релаксации в зависимости от времени вулканизации образца ПДМС

На рис. 8 показана скорость релаксации образца ПДМС, фиксируемая в течение 38 часов. Хорошо видно, что скорость спин-спиновой релаксации продолжает расти даже позже заявленного производителем времени при учете почти 100% контакта поверхности образца с атмосферой и при 60% влажности. Таким образом, поверхностный ЯМР ока-

зывается более чувствительным методом анализа ПДМС, чем применяющиеся производителем в данное время.

На образцах 4 группы от Yokohama Rubber Company был проведен эксперимент по интроскопическому анализу. Для придания особой прочности поверхности покрышек используется специальный укрепляющий состав, а само укрепление связано с повышением жесткости материала покрышки вблизи поверхностного слоя, и, следовательно, уменьшения подвижности цепочек резины в поверхностном слое, поэтому возможно отслеживать изменения, наблюдая время T_2 .

Само измерение T_2 в зависимости от расстояния от поверхности было реализовано следующим способом: без каких-либо приготовлений образец (кусок покрышки, разрезанный поперек), помещался на датчик, диапазон перестройки резонансного контура которого составлял около 8МГц.

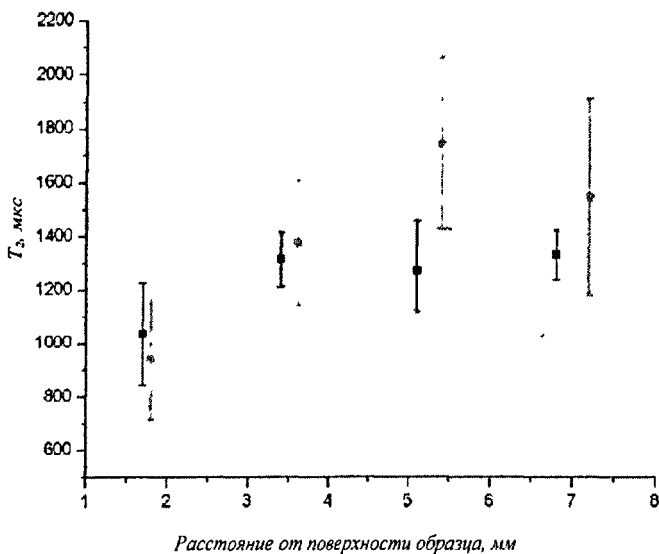


Рис 9 Зависимость времени T_2 от расстояния относительно поверхности образца для двух типов автомобильных покрышек с различной толщиной защитного слоя

Для используемого датчика при зазоре в 15 мм между магнитами уменьшение резонансной частоты контура на 1МГц соответствует смещению резонансной точки вверх примерно на 1мм. Можно было менять рабочую частоту, смещая резонансную точку вверх по вертикальной оси

относительно поверхности образца до 8 мм. Результаты эксперимента приведены на рис. 9 (измерялись два образца с разным укрепляющим составом).

В обоих случаях большее значение T_2 зафиксировано в области, удаленной от поверхности, а меньшее - в области повышенной жесткостью материала, близкой к поверхности, подвергнутой действию укрепляющего состава и, очевидно, обладающей ограниченной подвижностью макромолекул. Как видно из эксперимента, разработанный нами датчик пригоден для поверхностных (до 10 мм) интроскопических исследований.

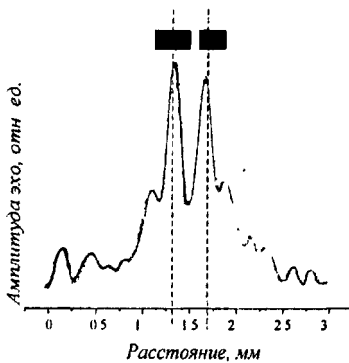


Рис 10а. Изображение поперечного сечения двух резиновых полосок (нарис. сверху), находящихся на поверхности РЧ-катушки и соответствующего томографического изображения. Пики соответствуют пространственному положению образцов.

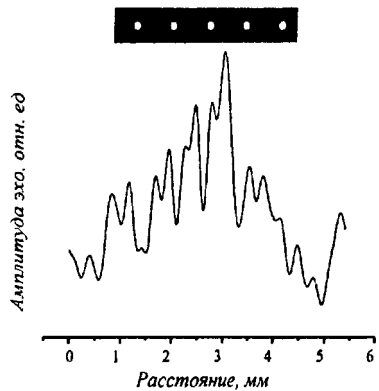


Рис 10б. Изображение поперечного сечения участка армированного эластомера (на рис сверху) - основы амортизатора Mercedes и соответствующего томографического изображения. Провалы соответствуют расположению армирующих нитей

Для проведения исследований нами также был разработан измерительный комплекс, включающий в себя:

- блок из 5 измерительных ячеек (конструктивно совпадающих с описанным выше датчиком);
- блок градиентных катушек;
- коммутатор радиочастотного сигнала, позволяющий проводить искоренные измерения на разных датчиках (каналах) без их механической перекоммутации;

- механическую систему подачи образца, управляющуюся посредством универсальной шины ввода-вывода широкополосного релаксометра ЯМР.

Управление системой осуществлялось программно, для отображения использовался алгоритм фазового кодирования, 200 накоплений на точку, время эхо 150 мкс. Полученные изображения приведены на рис 10а, б. Видно, что достигнутого разрешения достаточно для визуализации внутренней структуры исследуемого материала.

В заключении формулируются **выводы** настоящей работы:

1. Теория свободного объема в сочетании с теорией ЯМР релаксации в полимерах позволяет достоверно оценивать динамические процессы в структуре эластомера, что следует из совпадения теоретически рассчитанных параметров протонной спин-спиновой релаксации с экспериментальными данными.
2. Основной вклад в ядерную магнитную спин-спиновую релаксацию в эластомерах, начиная от температуры расстекловывания и вплоть до температур 60 - 80 °С обусловлен спин-вращательным взаимодействием боковых металлических групп полимерных цепей. При этом плотность сшивки макромолекул не сказывается на значениях измеряемых времен релаксации.
3. При росте температуры эластомерных образцов выше 80 °С активизируется дополнительный канал ЯМР релаксации, вызванный колебаниями отдельных фрагментов макромолекул, при этом время спин-спиновой релаксации становится зависящим от степени вулканизации эластомера.
4. Вопреки существующим предположениям, интерфейсный "слой" между частицами наполнителя и полимерной сеткой в этиленполипропилен-диеновых резинах не является жестко связанным с поверхностью наполнителя, и сравним по подвижности с несорбированными частями макромолекул полимера.
5. Экспериментально показана правомочность применения уравнения Геррманна для оценки температуры стеклования эластомеров по данным ЯМР эксперимента с последовательностью Хановского эха. Определены характеристические коэффициенты этого уравнения.
6. Показана исключительная чувствительность времен спин-спиновой релаксации протонного магнитного резонанса к кинетическим изменениям в процессе вулканизации силиконовых резин. При этом метод ЯМР оказывается значительно более точ-

ным, чем широко используемые в настоящее время реометрические измерения.

- Для изучения макроструктуры полимерных материалов с разрешением не хуже 0.1 мм возможно применение многоканальной ЯМР томографии.

Список основных публикаций по теме диссертации

- Грунин Л.Ю., Николаев И.А., Карасев Д.В. и др. Реализация методов двумерной спектроскопии ЯМР в слабых магнитных полях // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. ст. VIII Всерос. конф., Йошкар-Ола, 2001. 4.2. С. 16-21.
- Грунин Л.Ю., Николаев И.А., Bluemich В. и др. Мобильный ЯМР - экспериментальная реализация // Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений: Сб. трудов РМНШ, Казань, 2001. С. 73-77.
- Grunin Yu.B., Grunin L.Yu., Nikolaev I.A. et al. Low Field NMR in Rubber Structure Investigation // International Rubber Conference: Summaries, Nurnberg, 2003. P.207-209.
- Грунин Л.Ю., Bluemich В., Николаев И.А. и др. Разрешение спектров ЯМР в магнитных полях с высокой неоднородностью // Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений: Сб. трудов РМНШ, Казань, 2003. С. 98-101.
- Николаев И.А., Грунин Л.Ю., Иванов И.А. Поверхностная двумерная ЯМР-томография в слабых магнитных полях // Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений: Сб. трудов РМНШ, Казань, 2003. С.199-201.
- Nikolaev I. A. Surface NMR: sensors development and elastomers investigation // NMRCM-2004: International Symposium and Summer School: Books of papers, St.-Petersburg, 2004. P. 58.

Список цитированной литературы

- Kaufman S., Slichter W.P., Davis D.D. Filled rubber structure// Appl. Polym.Sci.-1971.-№9-C829.
- Litvinov V.M., Steeman P.A. EPDM-Carbon Black Interactions and the Reinforcement Mechanisms, As Studied by Low-Resolution ¹H-NMR//Macromolecules.-1999.-№32-C.8476-8490.
- Herrmann V., Unseld K., Fuchs H.-B., Bluemich B. Application of NMR in the Tire Industry//Coll. Pol. Sci.-2002.-№208-C.758-763.

Eidmann G., Savelsberg R., Bluemler P., Bluemich B. The NMR MOUSE, a Movable Universal Surface Explorer// J. Magn. Reson.-1996.-№122.-C.104-109.

Montanari B., Ballone P., Jones R. O. Density Functional Study of Crystalline Analogs of Polycarbonates// Macromolecules.-1998.-№31-C.7784-7790.

Подписано в печать 18.11.04. Формат 60x84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 2927.

Редакционно-издательский центр
Марийского государственного технического университета
424006 Йошкар-Ола, ул. Панфилова, 17

№ 26076