

## Анализ структуры и свойств эластомеров методами ЯМР-спектроскопии

### 1. Введение

Долгое время реология широко используется как основной метод исследования резиновых изделий, однако оборудование для этого метода чрезвычайно дорогое и сложное. В настоящее время существует множество других методов, применимых для исследований в резиновой промышленности. Одним из них является ядерный магнитный резонанс (ЯМР) – высокочувствительный метод исследования структуры и структурных свойств вещества. Использование метода ЯМР дает возможность получения информации, дополняющей данные, полученные реологическими методами.

### 2. Оборудование

В экспериментах по изучению структуры эластомеров использовался ЯМР-анализатор «Спин Трэк» (рис. 1). Основные преимущества ЯМР-анализатора «Спин Трэк»:

- отличные технические характеристики
- мобильность
- относительно низкая стоимость



Рис. 1. ЯМР-анализатор «Спин Трэк»

Для проведения экспериментов использовались два типа датчиков: датчик для 10 мм пробирок и датчик поверхностного ЯМР (рис. 2).

Применение второго варианта позволяет исследовать большие объекты: нужно всего лишь поместить их на поверхность датчика, исключив при этом сложный процесс приготовления образцов.



Рис. 2. Датчик поверхностного ЯМР

### 3. Температурные исследования резин с угольным наполнителем

Эластичность полимеров связана непосредственно с подвижностью протонов, что можно наблюдать по сигналу спада CPMG (Рис. 3).



Рис. 3. Спад CPMG.  $T_2$  характеризует протонную подвижность

Угольный наполнитель влияет на структуру эластомера, связывая полимерные цепочки и ограничивая подвижность протонов.

Такие смеси с различной степенью плотности сшивки были исследованы

с помощью оборудования ООО «Резонансные системы».

Зависимость времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  от степени вулканизации наиболее четко выражена на высоких температурах (более 90°C) (рис. 4).



Рис. 4. Зависимость  $T_2$  от степени вулканизации при разных температурах

Используя эти данные можно предсказать эластичность полимеров в условиях повышенных температур.

#### 4. Температурные зависимости в EPDM с различными наполнителями

6 образцов EPDM с различными наполнителями (таблица 1) были исследованы с помощью упомянутого выше метода.

Таблица 1

Наполнитель	№ образца
Без наполнителя	211
N121	215
Esorax1720	219
N990	224
Ultrasil7000	234
Ultrasil7000+Si69	238

Результаты исследований представлены на рис. 5. Следует отметить, что зависимость наиболее заметна при высоких температурах. Вообще дат-

чики поверхностного ЯМР пригодны для использования на температурах более 180 °С.

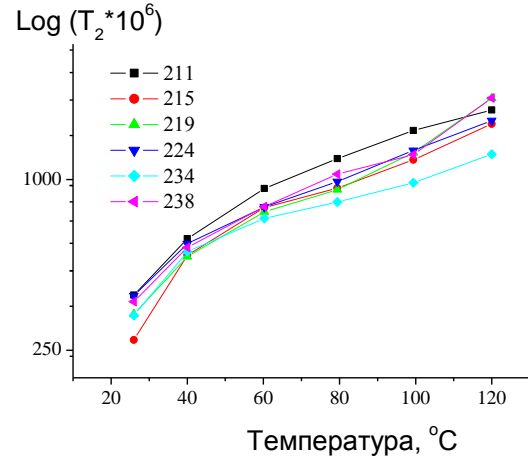


Рис. 5. Зависимость  $T_2$  от температуры в образцах ПДМС

#### лования

С использованием уравнения Дуллитла, уравнения WLF, уравнения VFT, теории свободного объема разработан метод определения температуры стеклования эластомеров.

Используя этот подход можно калибровать любой датчик ЯМР, используя материал с известной температурой стеклования ( $T_g$ ) с использованием следующей зависимости:

$$T_2 = e^{2.303 \left[ a + b \left( \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \right) - 1 \right]}$$

где коэффициенты  $C$  являются уникальными для каждого датчика калибровочными коэффициентами.

Результаты калибровки использованных датчиков приведены в таблице 2. С помощью такой калибровки можно определять температуру стеклования при любой температуре.

Таблица 2

Тип датчика	a	b	c
Поверхностного ЯМР	-7	4.5	0.2
С 10-мм пробирками	-5.9	5.58	0.27

Результаты вычисленной с помощью предложенной процедуры калибровки температуры стеклования представлены в таблице 3.

Таблица 3

Наполнитель	$T_g^{*1}$ , °C	$T_g^{*2}$ , °C	$T_g$ , °C
No filler	-76	-75	-75
N121	-79	-79	-80
Ecorax1720	-80	-84	-85
N990	-85	-80	-82
Ultrasil7000	-74	-71	-79
Ultrasil7000+Si69	-74	-72	-77

Индекс <sup>\*1</sup> означает, что использовался датчик с 10 мм пробиркой, индекс <sup>\*2</sup> показывает, что калибровался поверхностный ЯМР-датчик. Крайняя правая колонка содержит истинные значения температуры стеклования, полученные в результате исследований методом DMTA.

## 6. Вулканизация ПДМС-смесей

Процесс вулканизации ПДМС-смесей, изученный с помощью двух конфигураций ЯМР-анализатора «Спин Трэк», представлен на рис. 6.

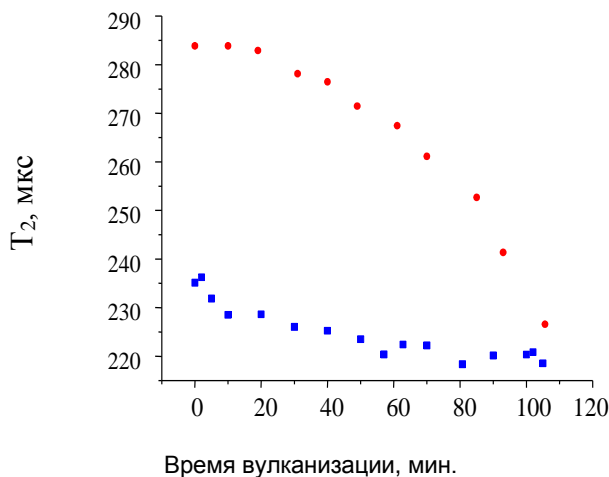


Рис. 6. Зависимость времени релаксации  $T_2$  от времени вулканизации образцов ПДМС, находящихся в закрытой пробирке датчика ЯМР-анализатора при 40°C (●) и на поверхностном ЯМР-датчике под воздействием воздуха при 26°C (■)

Результаты исследований показали, что замкнутый объем вызывает замедление процесса вулканизации по сравнению с условием контакта образца с кислородом и парами воды.

Использование датчика поверхностного ЯМР является более эффективным при отслеживании процесса вулканизации самовулканизирующихся материалов.

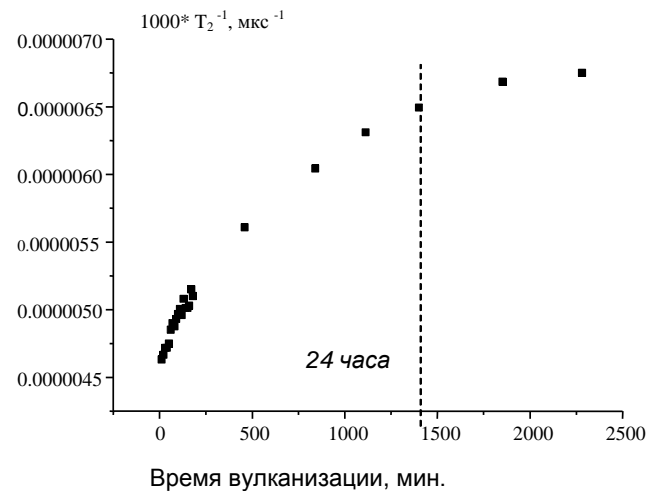


Рис. 7. Зависимость скорости релаксации от времени вулканизации

Полный ход вулканизации ПДМС изображен на рис. 7. Заявленное производителем время 100% вулканизации составляет 24 часа. Однако на рис. 7 видно, что реальное время вулканизации оказалось гораздо больше заявленного, поскольку скорость спиновой релаксации продолжает расти и после окончания систематических измерений. Это означает, что вязкость уменьшается и, таким образом, процесс вулканизации продолжается.

Метод поверхностного ЯМР оказывается более чувствительным к процессам вулканизации методом анализа, чем стандартный реологический метод.

## 7. Использование метода поверхностного ЯМР в шинной промышленности

Поверхностный ЯМР-датчик использовался для интроскопического анализа в шинной промышленности, т.е. изучения структуры материала с различной глубиной проникновения в объем образца.

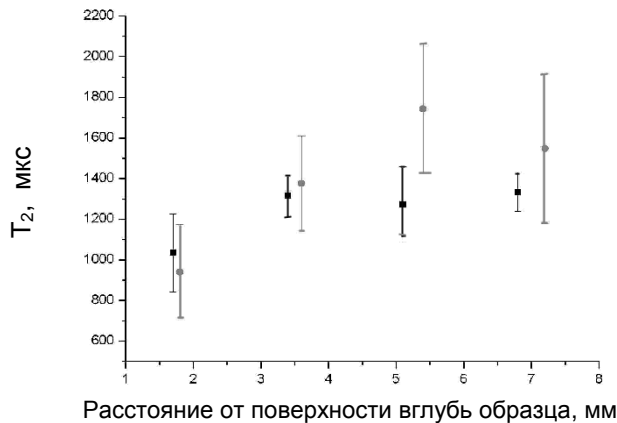


Рис. 8. Зависимость  $T_2$  от глубины проникновения

Поверхностный ЯМР-датчик имеет глубину проникновения более 10 мм. Изменяя рабочую частоту, можно сдвигать резонансную точку и накапливать резонансные спады. Время спин-спиновой релаксации  $T_2$  пропорционально подвижности протонов и уменьшается в зависимости от количества укрепляющего состава. Отсюда следует, что использование метода поверхностного ЯМР позволяет получить распределение количества укрепляющего состава по объему образца (рис. 8).

## 8. Выявление дефектов в дренажных трубках

Были взяты образцы дренажных трахейных трубок малых размеров (для помещения в 5-миллиметровые пробирки).

Измерение времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  производилось с помощью последовательности эхо Хана.

Время спин-спиновой релаксации ( $T_2$ ) образцов, монотонно возрастающее с ростом пропорциональное молекулярной подвижности, незначительно уменьшается с ростом числа циклов стерилизаций (таблица 4). «Дефектный» образец обладает минимальной подвижностью ядер водорода, что может свидетельствовать об уменьшении его эластичности. Результаты измерений зависят от значений температуры. Точность измерения  $T_2$  зависит от объема образца, необходимого для достаточного усреднения.

Таблица 4

Образец:	Новый	1 стадия стерилизации	10 стадий стерилизации	Поврежденный
$T_2, мс$	1.31	1.27	1.28	1.19
	1.3	1.25	1.25	1.15
	1.27	1.26	1.24	1.19
	1.28	1.27	1.23	1.21
$T_2$ среднее, мс	<b>1.29</b>	<b>1.2625</b>	<b>1.25</b>	<b>1.185</b>

## 9. Одномерная ЯМР-томография на основе поверхностного ЯМР

Для получения пространственного распределения армирующих нитей в резиновых автомобильных амортизаторах была разработана сложная измерительная система.



Рис. 9. Одномерный ЯМР-томограф

Расстояние между нитями было постоянным и равным 0.8 мм. Измерительная система изображена на рис. 9. Поверхностный одномерный ЯМР-

томограф снабжен системой импульсного градиента и шаговым двигателем для прокрутки образца. Управление системой осуществлялось при помощи ЯМР-анализатора «Спин Трэк».

Результаты исследований представлены на рис. 10. Одномерное изображение было получено при помощи стандартного алгоритма фазового кодирования. Пики на изображении соответствуют резиновой основе, провалы – армирующим нитям, так как материал нитей имеет во много раз меньшую протонную плотность по сравнению с резиной. Разрешение измерительной системы не менее 0.4 мм.

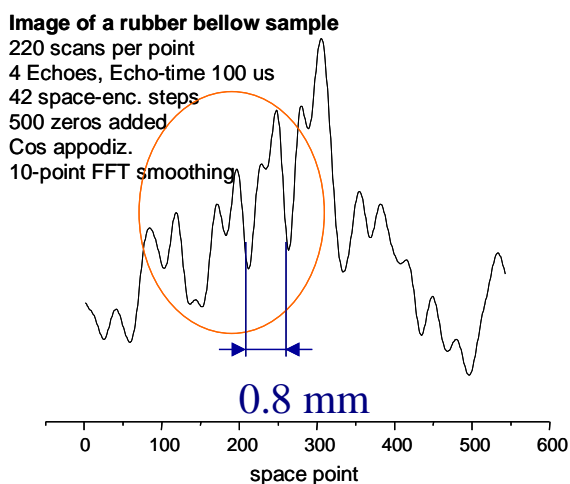


Рис. 10. Изображение резинового амортизатора

## 10. Программное обеспечение

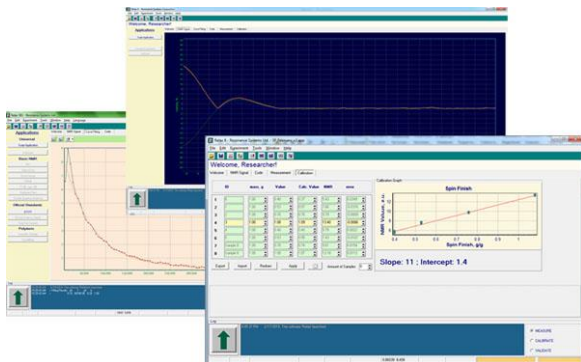


Рис. 11. Интерфейс программного пакета Relax

Все процессы измерений управляются программным пакетом **Relax**, созданным разработчиками ООО «Резонансные системы».

Приказом № 401 от 1 апреля 2015 г. Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандартом) утвержден тип средств измерений "ЯМР-анализатор "Спин Трэк". Регистрационный номер в Государственном реестре средств измерений 32677-15.

## 11. Контактная информация

Фактический адрес:

424000, Россия, Марий Эл, г. Йошкар-Ола, Поволжский государственный технологический университет, пл. Ленина, 3, кафедра физики.

Юридический адрес:

424002, Россия, Марий Эл, г. Йошкар-Ола, ул. Комсомольская, 145, 7.

Директор – Грунин Леонид Юрьевич, к.х.н.

Тел: 8 903 3261515

Заместитель директора – Николаев Иннокентий Александрович, к.т.н.

Тел: 8 8362 532799

Лаборатория ЯМР:

Тел.: 8 8362 436020

E-mail: [info@nmr-design.com](mailto:info@nmr-design.com)

URL: <http://www.nmr-design.com/ru/>

Банковские реквизиты:

ИНН 1215132129, КПП 121501001, ОГРН 1081215004496, ОКПО 83984100, р. сч. 40702810300390000886 в ПАО "АК БАРС" БАНК, г. Казань, кор. сч. 30101810400000000225, БИК 044525225