

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 1

УДК 678.01:53

ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СИСТЕМЕ: ПОЛИМЕР В МАТРИЦЕ МОНОМЕРА

И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, А. В. Кессених, Э. В. Прут

При изучении ЯМР в системе полиоксиметилен ($-\text{O}-\text{CH}_2-$)_n в матрице триоксана ($-\text{O}-\text{CH}_2-$)₃ [1] мы заметили, что аппаратурная форма линии ЯМР в диапазоне температур от 0° до -50° при большой напряженности высокочастотного поля H_1 сильно изменяется уже при небольших величинах степени превращения Q . Как было показано ранее [2], триоксан вследствие насыщения протонного резонанса дает линию

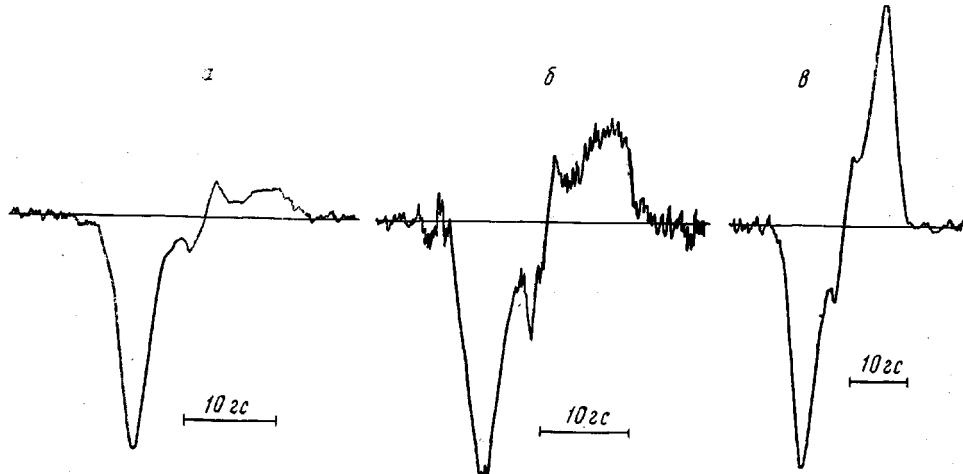


Рис. 1. Форма линии ЯМР при -25°:

a — поликристаллического триоксана; *b* — смеси 30% полиоксиметилен и 70% триоксана;
c — полиоксиметилен в матрице триоксана (триоксана после облучения и прогрева в течение 10 мин. при 55°; степень превращения $Q \approx 20\%$)

ЯМР, у которой высота первого экстремума кривой производной сигнала поглощения d_1 больше, чем у второго d_2 (по ходу записи). Параметр d_1/d_2 (асимметрия линии) при прочих равных условиях возрастает с увеличением времени спин-решеточной релаксации T_1 . При -25° у триоксана $T_1 \approx 500$ сек и $d_1/d_2 \approx 8$ (рис. 1, *a*). При этой же температуре у полиоксиметилен (ПОМ), полученного радиационной полимеризацией триоксана, $T_1 \approx 1$ сек, и линия ЯМР симметрична. Если приготовить механическую смесь из триоксана и ПОМ, линия ЯМР такого образца будет представлять собой суперпозицию насыщенного сигнала триоксана и ненасыщенного сигнала ПОМ. Получается асимметричная линия (рис. 1, *b*), степень асимметрии зависит от состава образца. Если же образец представляет собой не смесь, а систему: полимер в матрице мономера, то

асимметрия в том же поле H_1 незаметна уже при $Q \approx 20\%$ (рис. 1, б). Следовательно, при образовании ПОМ в триоксане резко уменьшается T_1 . Это наблюдение побудило нас более детально изучить ядерную спин-решеточную релаксацию в системе: ПОМ в матрице триоксана.

В литературе имеются данные по изменению T_1 при полимеризации жидкого мономера (см. [3—5]). Изменение T_1 при полимеризации в твер-

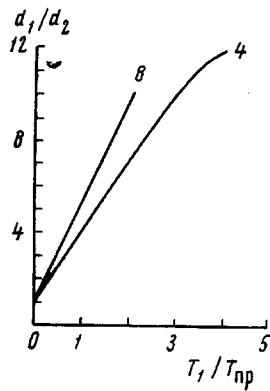


Рис. 2. Рассчитанная зависимость асимметрии линии d_1 / d_2 от $T_1 / T_{\text{пр}}$ при $AB = \text{const}$ для исходной гауссовой линии при значениях AB , равных 4 и 8

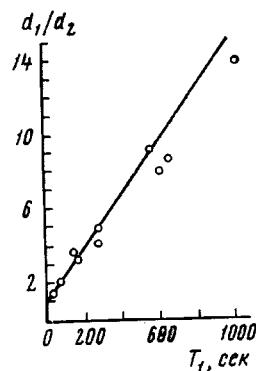


Рис. 3. Зависимость асимметрии линии ЯМР d_1 / d_2 от времени спина-решеточной релаксации T_1 для триоксана. Прямая проведена по уравнению $T_1 = [(d_1 / d_2) - 1] \cdot 70$ сек

дой фазе, насколько нам известно, никем не изучалось. Мы рассчитывали при помощи изучения ядерной магнитной релаксации получить информацию о механизме твердофазной полимеризации. В частности, нас интересовал вопрос о размерах доменов полимерной фазы, прорастающих в кристалле мономера.

Образцы и методы исследования

В работе использовали поликристаллические образцы триоксана, очищенные разгонкой и высушенные над металлическим натрием, а также измельченные монокристаллы, выращенные методом зонной плавки [6]. Радикационную полимеризацию проводили как в предыдущих работах [1]. Образец облучали при комнатной температуре от источника Co^{60} , интегральная доза 0,45 Мрад, мощность дозы 100 рад/сек. Пост-полимеризацию проводили, как правило, при 55°. Методика катионной полимеризации описана в [7]. Для определения выхода удаляли мономер разгонкой в вакууме (точность определения $\pm 0,5\%$).

Спектры ЯМР снимали на спектрометре для широких линий ЦЛА [8] на частоте 20 мгц.

В изученных системах величина T_1 изменялась в пределах от 0,05 до 2000 сек. Наиболее универсальный метод определения T_1 — импульсный (спин-эхо) не мог быть применен из-за отсутствия необходимой аппаратуры и непригодности его при очень больших T_1 . Мы перекрыли весь диапазон значений T_1 тремя методами.

1. Для малых T_1 (0,05—5 сек) применяли метод насыщения (см. [9]). В качестве стандарта были использованы образцы полизобутилена и NH_4Cl с известными T_1 . Точность измерения 10—15%.

2. Большие времена релаксации (20 сек и более) измеряли с точностью 15—20% прямым методом — по спаду сигнала в процессе насыщения и по восстановлению после насыщения.

3. Для быстрого определения T_1 при низких температурах разработан метод, основанный на измерении асимметрии кривой ЯМР.

Как показано в работе [2], если ширина линии обусловлена спин-спиновой релаксацией, имеется насыщение

$$T_1 T_2 v^2 H_1^2 \gg 1; \quad (1)$$

время прохождения области резонанса $T_{\text{пр}}$ того же порядка, что T_1

$$T_{\text{пр}} / T_1 \approx 1 \quad (2)$$

и период модуляции магнитного поля $T_{\text{мод}}$ значительно меньше, чем T_1 , но больше времени спин-спиновой релаксации T_2

$$T_{\text{мод}} / T_1 \ll 1 \ll T_{\text{мод}} / T_2, \quad (3)$$

то регистрируемая форма производной линии поглощения описывается уравнением

$$g'_{\text{экспер}}(h) = g'(h) e^{-\int_{h_0}^h [ABg(h)+B] dh} \left\{ 1 + B \int_{h_0}^h e^{\int_{h_0}^{h_0} [ABg(h)+B] dh} dh \right\}, \quad (4)$$

где $g'(h)$ — форма линии в отсутствие насыщения; h_0 — напряженность поля в области, далекой от резонанса; $A \equiv T_1 T_2 \gamma^2 H_1^2$; $B \equiv T_{\text{пр}} / T_1$; γ — гиромагнитное отношение.

Мы рассчитали форму регистрируемой линии $g'_{\text{экспер}}(h)$ для исходной гауссовой линии поглощения при разных значениях параметров A и B^* . Оказалось, что при по-

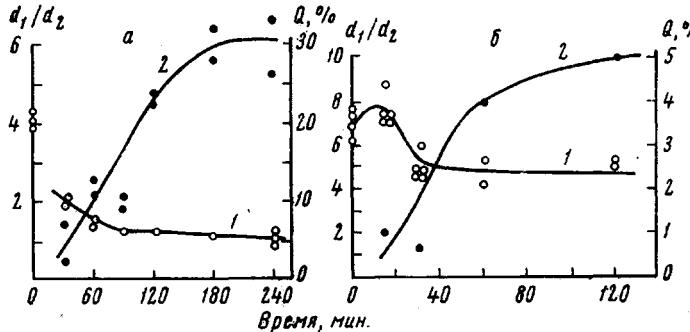


Рис. 4. Изменение асимметрии линии ЯМР d_1 / d_2 (кривая 1) и выход полимера Q (кривая 2) при пост-полимеризации триоксана при 55° сразу после облучения (а) и при 45° через две недели после облучения (б). Спектры ЯМР снимали при -25° .

стоянной величине произведения параметров AB асимметрия линии d_1 / d_2 линейно меняется с T_1 , вплоть до $d_1 / d_2 = 8-10$ (рис. 2), что подтверждено измерениями на триоксане при разных температурах (рис. 3). В области температур ниже -10° , в которой ширина и форма линии практически не изменяются [10], асимметрия линейно возрастает с T_1 . Прямая, проведенная по уравнению $T_1 = [(d_1 / d_2) - 1] \cdot 70$ сек, удовлетворительно описывает полученные результаты. Измерение асимметрии линии может быть проведено быстрее, чем прямое измерение T_1 . Этот метод позволяет определять величины T_1 в интервале 20—2000 сек с точностью порядка 20%. В дальнейшем мы будем рассматривать асимметрию линии как параметр, непосредственно характеризующий спин-решеточную релаксацию. Возрастание асимметрии соответствует ослаблению спин-решеточных взаимодействий и обратно.

Полученные результаты и их обсуждение

Изменение T_1 при облучении триоксана. Для линии ЯМР триоксана при -25° , как уже упоминалось выше, асимметрия $d_1 / d_2 \approx 8$, что соответствует $T_1 = 500$ сек. После облучения асимметрия падает до четырех, т. е. T_1 уменьшается до 200 сек. При хранении облученного образца наблюдается постепенное возрастание асимметрии; через две недели $d_1 / d_2 = 7$ ($T_1 = 400$ сек). Для объяснения полученных результатов напомним, что величина T_1 характеризует время, необходимое для переноса энергии системы спинов к тепловому движению молекул тела, а T_2 — время, в течение которого энергия переходит от одной части спиновой системы к другой. В твердых телах $T_2 \ll T_1$ и энергия, поглощаемая из радиочастотного поля, может долго находиться в системе спинов, пока не перейдет к ре-

* Авторы благодарят В. И. Стрельцова и Н. Н. Трошину за помощь в расчете на электронной вычислительной машине «Сетунь».

шетке. В кристалле при низкой температуре молекулярное движение засторожено, взаимодействие ядерных магнитных моментов с решеткой мало, и поэтому T_1 очень велико. Но в теле могут быть места — центры релаксации, где T_1 мал. Энергия может протекать через систему спинов и в местах с малым T_1 уходить к решетке. Это явление называется спиновой диффузией [12—14], так как оно формально аналогично диффузии в сосуде с маленьkim отверстием, через которое молекулы могут уйти из сосуда. В облученном триоксане центрами релаксации являются свободные радикалы и ион-радикалы. Их концентрация при комнатной температуре, как показано Тупиковым [15] и Хаяси с сотр. [16], может превышать 10^{15} см^{-3} .

Можно оценить предполагаемый вклад свободных радикалов в скорость релаксации по формуле Хуцишвили [13]. Если принять величину концентрации свободных радикалов $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а время спин-решеточной релаксации радикалов $1 \cdot 10^{-6}$ сек, то для времени спин-решеточной релаксации протонов получаем $T_1 = 200$ сек, что согласуется с экспериментальным значением для образца после облучения. При хранении часть радикалов гибнет, и T_1 возрастает.

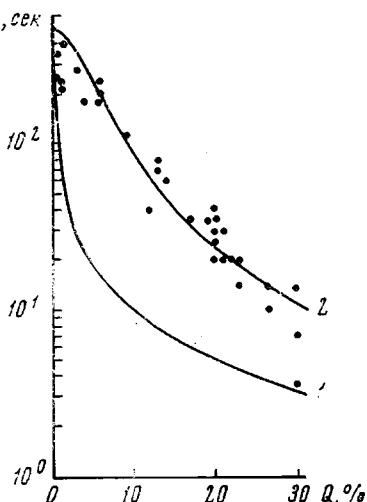


Рис. 5. Зависимость времени спин-решеточной релаксации T_1 при -25° от степени превращения Q в системах: поликсигидилен в матрице триоксана, полученных радиационной пост-полимеризацией при 55° . Кривые 1 и 2 рассчитаны по уравнениям (6) и (8)

10 мин. выдержки образца при 45° асимметрия линии ЯМР даже, по-видимому, несколько возрастает. Затем, после некоторого периода индукции, начинается образование полимера и наблюдается уменьшение d_1 / d_2 .

Уменьшение времени спин-решеточной релаксации при пост-полимеризации, заметное из рис. 4, а и б по падению асимметрии линии, еще более четко видно на графике зависимости T_1 от степени превращения Q (рис. 5). Столь сильное падение T_1 (на два порядка) нельзя объяснить влиянием оставшихся радикалов, так как они, как показано выше, могут уменьшить T_1 лишь в 2—3 раза.

Мы считаем, что центрами релаксации в системе: полимер в матрице мономера при низких температурах являются макромолекулы полимера, так как время спин-решеточной релаксации протонов в полимере $T_{1\text{пом}}$ на три порядка короче, чем в триоксане $T_{1\text{т}}$. Спиновая диффузия к ядрам, обладающим повышенной подвижностью, наблюдалась в работах [17—19].

Если в твердом теле, содержащем ядра с различной подвижностью, идет эффективная спиновая диффузия, то оно становится магнитно-гомогенным. Ядерная спин-решеточная релаксация в таком теле характеризуется одним временем T_1 . Скорость релаксации является средне-взвешенной из скоростей релаксации каждого типа ядер [19]. Для системы: ПОМ

в матрице триоксана

$$\frac{1}{T_1} = Q \frac{1}{T_{1_{\text{пом}}}} + (1 - Q) \frac{1}{T_{1_T}}, \quad (5)$$

откуда

$$T_1 = \frac{T_{1_T}}{(1 - Q) + Q(T_{1_T}/T_{1_{\text{пом}}})} \quad (6)$$

Однако сопоставление этой расчетной зависимости с экспериментом (кривая 1 рис. 5) не дает удовлетворительных результатов. Падение T_1 , особенно на начальных стадиях полимеризации, гораздо меньше, чем по (6). Причина расхождения, по нашему мнению, заключается в том, что для отдельных полимерных цепей или небольших доменов полимерной фазы в матрице мономера время спин-решеточной релаксации $T_{1_{\text{пом}}}^*$ существенно больше, чем для полиоксиметилена в блоке $T_{1_{\text{пом}}}$. Это обусловлено тем, что у отдельной цепи или у нескольких цепей, образующих пачку в матрице кристаллического мономера, степень молекулярной подвижности, которая определяется сокращением времени релаксации, ограничена. Косвенным доказательством такого предположения может служить измерение второго момента ΔH_2^2 . Как было замечено ранее [20], при степенях превращения $Q = 40 - 60\%$ второй момент системы: ПОМ в матрице триоксана равен сумме вторых моментов компонентов, а при $Q = 20\%$ аддитивности уже не соблюдается, и экспериментально определенное значение ΔH_2^2 выше, чем у простой смеси. Вероятно, подвижность, а следовательно и значение $T_{1_{\text{пом}}}^*$, сильно меняются лишь на первых стадиях процесса полимеризации, пока размеры доменов малы.

Сделаем простейшее предположение: примем, что время спин-решеточной релаксации ПОМ в доменах обратно пропорционально Q :

$$T_{1_{\text{пом}}}^* = \frac{1}{Q} T_{1_{\text{пом}}}. \quad (7)$$

Тогда вместо (6) получаем

$$T_1 = \frac{T_{1_T}}{(1 - Q) + Q^2(T_{1_T}/T_{1_{\text{пом}}})}. \quad (8)$$

Кривая 2 рис. 5, построенная по уравнению (8), хорошо описывает экспериментальные результаты.

О размерах доменов полимера при радиационной и катионной полимеризации триоксана. Из условия, необходимого чтобы система: ПОМ в матрице триоксана была магнитно гомогенной, можно оценить предельное значение размера полимерного домена R . Время спиновой диффузии через домен должно быть значительно меньше времени спин-решеточной релаксации в полимере, чтобы «память» спиновой системы об ориентации спина внутри полимерного домена не была утрачена из-за случайной переориентации спинов полимера

$$\tau_D \approx \frac{R^2}{D} \ll T_{1_{\text{пом}}} = 1 \text{ сек.} \quad (9)$$

Коэффициент спиновой диффузии D можно рассчитать по уравнению

$$D \approx \frac{a^2}{30T_2} \approx 7 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}, \quad (10)$$

где $a = 2,6 \cdot 10^{-8}$ см — среднее расстояние между протонами; $T_2 = 3$.

$\cdot 10^{-6}$ сек.— время спин-спиновой релаксации (в триоксане и в ПОМ эти величины примерно одинаковы).

Из (9) и (10) получаем $R \ll 2,5 \cdot 10^{-6}$ см. Следовательно, эффективная спиновая диффузия, приводящая к значительному уменьшению T_1 при полимеризации, может происходить лишь тогда, когда размеры доменов полимерной фазы намного меньше 250 Å. По-видимому, при радиационной пост-полимеризации триоксана в кристалле мономера вначале прорастают отдельные цепи. Такой вывод согласуется с представлениями, развивающими Каргиним и Кабановым [21], по которым прорастание единичной полимерной цепи в кристалле может не встретить термодинами-

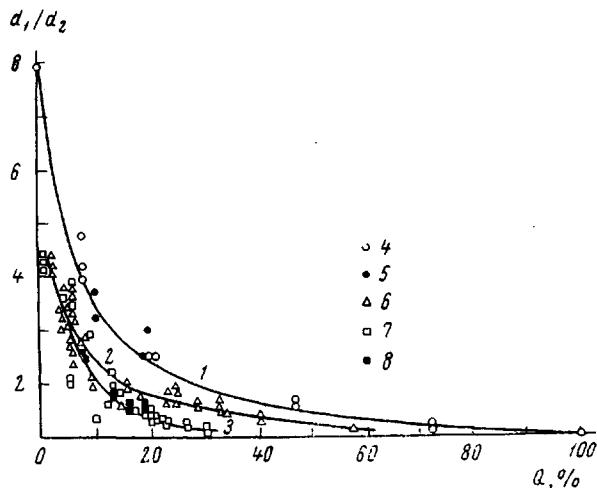


Рис. 6. Зависимость асимметрии линии ЯМР d_1 / d_2 при -25° от степени превращения Q для системы триоксан — полиоксиметилен:

1 — кривая, рассчитанная для смеси; 2 — экспериментальная зависимость для полимеризации с SnCl_4 ; 3 — то же, для радиационной полимеризации. Экспериментальные точки для образцов; 4 — смесей; 5 — сплавов полидиоксолана с триоксаном; 6 — образцов, полученных полимеризацией с SnCl_4 ; 7 — радиационной пост-полимеризацией при 55° ; 8 — полимеризацией с J_2 .

ческих трудностей, если параметры кристаллической структуры мономера и образующегося полимера таковы, что для соединения молекул мономера в полимерную цепь требуется относительно небольшое изменение их положений в кристаллической решетке.

На рис. 6 собраны результаты ряда опытов по радиационной полимеризации при 55° и катионной полимеризации с SnCl_4 и J_2 в качестве катализатора. Показана зависимость асимметрии от степени превращения. Приведены также значения d_1 / d_2 для смесей триоксана с ПОМ и сплавов триоксана с полидиоксоланом. Экспериментальные точки для смесей и сплавов ложатся на кривую 1, рассчитанную для суммы двух сигналов: чистого триоксана и ПОМ. В смесях триоксана и ПОМ релаксация идет в каждом веществе порознь, и сигналы ЯМР компонентов смеси просто суммируются. Видно также, что при охлаждении сплавов полидиоксолана с триоксаном получается не твердый раствор, а смесь обоих веществ, и спин-решеточная релаксация идет как для смесей триоксан — ПОМ. По значениям d_1 / d_2 для радиационной пост-полимеризации проведена кривая 3, лежащая значительно ниже кривой 1. На эту же кривую 3 попадают и несколько точек для систем, полученных полимеризацией с J_2 . При полимеризации триоксана с йодом, так же как при радиационной полимеризации, по-видимому, не образуется больших доменов полимерной фазы. Перед проведением полимеризации растворяют йод в расплавлен-

ном триоксане и быстро охлаждают раствор. При этом катализатор распределяется в мономере равномерно, и полимеризация начинается сразу во всем объеме. В результате образуется система триоксан — ПОМ, в которой T_1 таково же, как и при радиационной полимеризации. Кинетические исследования [22] также подтверждают сходство основных закономерностей полимеризации триоксана с J_2 и радиационной полимеризации.

Система триоксан — ПОМ, полученная полимеризацией с SnCl_4 , имеет промежуточный характер (кривая 2 рис. 6). Для проведения процесса кристаллы триоксана помещают в ампулу с парами SnCl_4 . Вначале, очевидно, с поверхности в глубь кристалла прорастают отдельные длинные цепи полимера, и T_1 резко падает: при малых степенях превращения Q кривая 2 совпадает с кривой 3 для радиационной полимеризации. Затем образуется корка полимера, и получается система, приближающаяся к смеси триоксан — ПОМ. При больших Q кривая 2 ближе к кривой 1 для смеси, чем к кривой 3. С этой точки зрения заслуживает внимания тот факт [7], что при полимеризации триоксана с SnCl_4 молекулярный вес ПОМ падает с увеличением степени превращения.

Температурная зависимость T_1 . На рис. 7 приведена температурная зависимость T_1 для триоксана, облученного триоксана, ПОМ и систем ПОМ — триоксан разного состава, полученных радиационной полимеризацией. Обсуждение вопроса о температурной зависимости T_1 триоксана и ПОМ само по себе не входит в задачи этой работы. Заметим лишь, что в области низких температур (от -25 до -140°) для систем ПОМ в матрице триоксана так же, как и для ПОМ, T_1 меняется мало. Это подтверждает наш вывод о том, что благодаря сильной спиновой диффузии протоны полимера и мономера образуют гомогенную магнитную систему.

По-видимому, предложенный в работе метод изучения механизма твердофазной полимеризации может быть применен и для других систем при условии, если исходный мономер и образующийся полимер имеют существенно различные времена ядерной спин-решеточной релаксации.

Выводы

1. Разработан метод определения больших времен спин-решеточной релаксации T_1 (20—1000 сек.) по асимметрии регистрируемой линии ЯМР.

2. Сняты кривые зависимости T_1 от состава и от температуры в интервале от -140 до 50° для систем триоксан — полиоксиметилен, полученных радиационной и катионной полимеризацией в твердой фазе.

3. Высказаны соображения в пользу того, что при полимеризации триоксана с SnCl_4 образуется система, приближающаяся к смеси мономера с полимером, а при радиационной полимеризации и при полимеризации с J_2 идет прорастание отдельных полимерных цепей в кристалле триоксана.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
1 II 1967

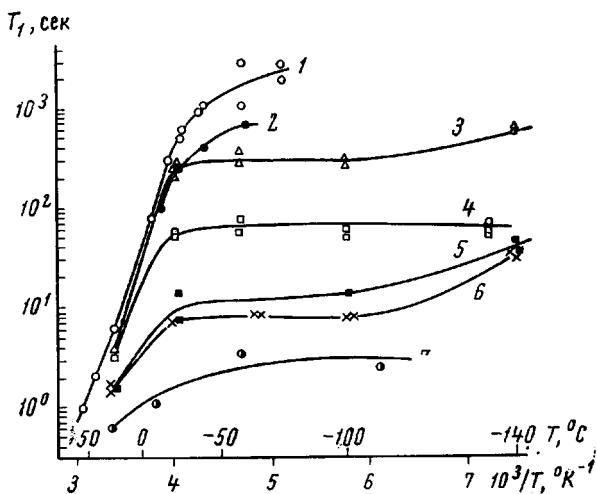


Рис. 7. Зависимость времени спин-решеточной релаксации T_1 от обратной температуры:
 1 — триоксан; 2 — облученный триоксан; 3—6 — система триоксан — ПОМ с содержанием 5, 18, 31, 68% ПОМ соответственно; 7 — полиоксиметилен

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, А. Д. Ермолаев, Высокомолек. соед., 8, 251, 1966.
2. И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, Оптика и спектроскопия, 23, 67, 1967.
3. G. Bonera, R. De Stephanis, A. Rigamonti, Nuovo cimento, 22, 847, 1961.
4. В. П. Прокопьев, П. Г. Тишков, А. Н. Шрейберт, А. П. Хардин. Высокомолек. соед., 8, 787, 1966.
5. L. Giulotto, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 61, 177, 1964.
6. Г. С. Беликова, Н. С. Тихомирова, В. И. Серенков, М. С. Акутина, Пласт. массы, 1965, № 8, 41.
7. Э. В. Прут, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 8, 1905, 1966.
8. А. Н. Любимов, А. Ф. Вареник, И. Я. Слоним, Заводск. лаб., 28, 991, 1962.
9. Э. Эндрю, Ядерный магнитный резонанс, Изд-во иностр. лит., 1957.
10. И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, А. Д. Ермолаев, Ж. структ. химии, 6, 531, 1965.
11. А. Л. Берлин, Г. М. Трофимова, Л. К. Пахомова, Э. В. Прут, И. М. Баркалов, С. С. Кузьмина, Н. С. Ениколопян, В. И. Гольданский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, препринт 273.
12. N. Bloembergen, Physica, 15, 386, 1949.
13. Г. Р. Хуцишили, Тр. Ин-та физики АН ГрузССР, 4, 3, 1956.
14. Г. Р. Хуцишили, Успехи физ. наук, 87, 211, 1965.
15. В. И. Тупиков, Диссертация, 1965.
16. K. Hayashi, H. Ochi, S. Okamura, J. Polymer Sci., A2, 2929, 1964.
17. N. J. Trappleniers, C. J. Gerritsma, P. H. Osting, Physica, 30, 997, 1964.
18. D. W. McCall, D. C. Douglass, Polymer, 4, 433, 1963.
19. J. E. Anderson, W. P. Slichter, J. Phys. Chem., 69, 3099, 1965.
20. Я. Г. Урман, Э. В. Прут, И. Я. Слоним, Н. С. Ениколопян. Высокомолек. соед., Б9, 770, 1967.
21. В. А. Кагин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 602, 1964.
22. А. Л. Берлин, Л. И. Кузуб, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 8, 1200, 1966.

NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION IN SYSTEM POLYMER IN MONOMER MATRIX

I. Ya. Slonim, Ya. G. Urman, A. V. Kessenikh, E. V. Prut

Summary

Nuclear magnetic relaxation in system polyoxymethylene in solid trioxane matrix at radiation post-polymerization and cationic polymerization on SnCl_4 and I_2 has been studied. Decrease of T_1 in course of polymerization is discovered and explained with spin diffusion to macromolecules.
