

УДК 539 : 543.422.83

СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В РАСТВОРАХ
ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНПОЛИОЛОВ

В. И. Будтова, В. П. Фоканов

Изучение времен ядерной магнитной релаксации, в частности времени релаксации неравновесной намагниченности образца в направлении внешнего магнитного поля (время спин-решеточной релаксации) T_1 в полимерах — удобный метод исследования молекулярной подвижности [1].

Однако большинство работ посвящено исследованиям молекулярного движения в твердофазных полимерах, в то время как исследования ЯМР-релаксации в растворах полимеров проведены лишь в некоторых работах.

Поскольку величина T_1 определяется временем корреляции движений небольших участков полимерных цепей [2], представляет интерес исследование величины T_1 в растворах различных полимеров для количественной оценки влияния концентрации, молекулярного веса и межмолекулярных взаимодействий полимерных цепей.

Измерение T_1 для гомологических рядов расплавов полистирила (ПЭ), полидиметилоксана (ПДМС) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) [3, 4] показало, что наблюдается зависимость T_1 от молекулярного веса M полимера, в то время как теоретические работы [2] предсказывают постоянство T_1 при изменении M . Исследования концентрационной зависимости T_1 в растворах полимеров приводят к противоречивым выводам [5—7].

С целью изучения влияния M и межмолекулярных взаимодействий в данной работе были исследованы величины T_1 для растворов фракций полиоксипропиленполиолов (ПОПП: моно-, ди- и триолов) в интервале $M = 300—4000$ и в области объемных долей полимера $\phi = 1 — 0,1$.

Экспериментальная часть

Фракции изученных ПОПП подробно описаны в работах [8—10] *.

Измерение величины T_1 проводили на ЯМР-релаксометре со следующими параметрами: резонансная частота для протонов 19 МГц; неоднородность магнитного поля в пределах образца 10^{-6} . Использовали методику четырех импульсов (90—180—90—180°). Серию сигналов спинового эха, характеризующих восстановление намагниченности системы спинов от нуля к равновесному значению, фотографировали с экрана электронно-лучевой трубки. T_1 определяли обработкой по методу наименьших квадратов линейного соотношения

$$\ln \frac{A_0}{A_0 - A_t} = \frac{t}{T_1},$$

где A_0 — амплитуда эха, определяющая равновесное значение намагниченности (после первой пары высокочастотных импульсов); A_t — амплитуда эха через время t (после второй пары высокочастотных импульсов).

Среднеквадратичная ошибка измерений составляла при концентрации CCl_4 от 0 до 30 вес. % — 5%; от 50 до 70 вес. % — 10% и от 80—90 вес. % — 15—20%.

На рис. 1 представлены зависимости T_1 от M для растворов ПОПП в CCl_4 при различных объемных долях полимеров. Для фракций моноолов при всех ϕ наблюдается уменьшение T_1 с ростом M . Для фракций триолов наблюдается в пределах погрешности измерения очень слабый рост T_1 с ростом M . Для растворов фракции диолов при $\phi = 1—0,8$ наблюдается небольшое уменьшение T_1 с ростом M , при увеличении разбавления изменения величины T_1 выражены более резко.

* Авторы выражают благодарность Н. Петрову и В. Кузнецовой за предоставление образцов ПОПП.

На рис. 2 представлены зависимости T_1 для растворов фракций ПОГП ($M = 10^3$, $\varphi = 0,785$) от температуры ($T = 15-50^\circ$). Зависимость $\lg T_1$ от $1/T$ выражается прямыми, из наклона которых находили энергию активации U , равную 5,5; 5,7; 6,1 ккал/моль для моно-, ди- и триолов соответственно с погрешностью $\pm 0,5$ ккал/моль.

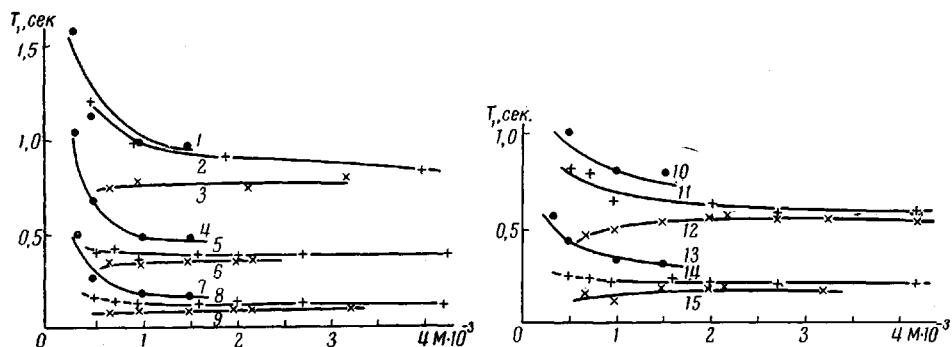


Рис. 1. Зависимость T_1 от M для растворов моноолов (1, 4, 7, 10, 13), диолов (2, 5, 8, 11, 14) и триолов (3, 6, 9, 12, 15) в CCl_4 при $\varphi = 0,28$ (1-3), 0,592 (4-6), 1 (7-9), 0,387 (10-12) и 0,785 (13-15)

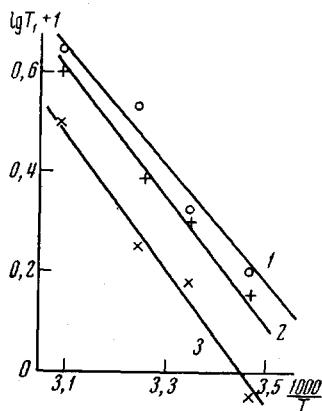


Рис. 2. Зависимость T_1 от температуры для растворов моноола (1), диола (2) и триола (3) в CCl_4 при $M = 10^3$ и $\varphi = 0,785$

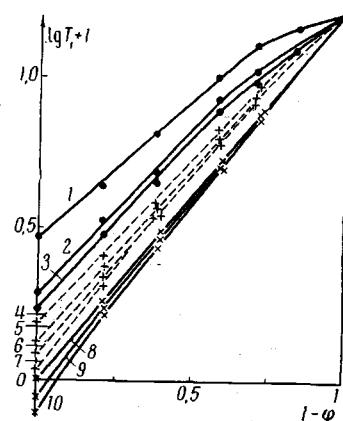


Рис. 3. Зависимость T_1 от φ для моноолов (1-3), диолов (4-7) и триолов (8-10) с $M = 500$ (1, 4), 1000 (2, 5, 10), 1500 (3, 6, 9) и 3000 (7, 8)

На рис. 3 представлена зависимость $\lg T_1$ от φ полимера моно-, ди- и триолов разного молекулярного веса. Для растворов ди- и триолов наблюдается практическая линейная зависимость $\lg T_1$ от φ , для моноолов эта зависимость линейна только при $\varphi \geq 0,5$. Все кривые рис. 3 сходятся в пределах погрешности к значению $T_1 = T_1(\varphi = 0) = 1,7$ сек.

Обсуждение результатов

Теория ЯМР-релаксации для простых низкомолекулярных жидкостей, молекулы которых содержат спины одного сорта (протоны), при учете диполь-дипольного взаимодействия приводит [11, 12] к соотношению для величины T_1

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \frac{\gamma^2 h^2}{b^6} \tau_k \left[1 + \frac{4}{5} \Psi \frac{a^6}{b^6} \right], \quad (1)$$

где τ_k — время ориентационной корреляции молекул; γ — гиromагнитное отношение для протонов; h — постоянная Планка; a — диаметр сферы, аппроксимирующей молекулу; b — расстояние между ядрами; Ψ — концентрация релаксирующих ядер.

Первое слагаемое в соотношении (1) дает вклад в ЯМР-релаксацию, связанный с вращением молекул, второе слагаемое — вклад, связанный с процессами самодиффузии молекул. Критерием применимости этой теории является равенство T_1 и времени спин-спиновой релаксации T_2 . Точное определение величины T_2 в ПОПП затруднено наличием групп с различными химическими сдвигами и косвенным спин-спиновым взаимодействием групп CH_2 и CH_3 , что приводит к модуляции серии сигналов спинового эха [13]. Однако из полученных данных (таблица) видно, что величины T_1 и T_2 значительно различаются (в 2—10 раз) для всех исследованных образцов.

Величина T_1 определяется плотностью спектра магнитной энергии на резонансной и удвоенной резонансной частоте в месте положения ядра [12]. В свою очередь зависимость спектральной плотности от частоты определяется временем корреляции движения магнитных ядер.

Времена спин-спиновой релаксации
 T_2 (мсек) олигомеров ПОПП в CCl_4

•	Мол. вес					
	диолов		триолов			
	460	2950	4200	650	3200	
1	66	47	40	40	44	
0,785	—	56	—	47	—	

где ω — резонансная частота; τ_n — нижняя граница релаксационного спектра, $\omega\tau_n < 1$; ΔH_2^2 — второй момент линии ЯМР-спектра группы в цепи.

Величина $\tau_n = \frac{\eta l^3}{4kT}$, где l — длина субцепи, а η — вязкость окружающей среды. Соотношение (2) должно быть справедливо только для разбавленных растворов полимеров, так как оно не учитывает влияния межмолекулярных контактов. Более того, оно носит только качественный характер даже и для разбавленных растворов, поскольку модель гауссовых субцепей, хорошо отражающая поведение макромолекул в низкочастотной области, является очень грубой для высокочастотной области релаксационного спектра [14]. Тем не менее, учет спектра времен корреляции приводит к тому, что $T_1 > T_2$, что наблюдается на опыте.

Таким образом, хотя для количественных расчетов соотношение (2) неприменимо, тем не менее оно показывает, что изменение в T_1 при изменении M , концентрации, температуры, числа гидроксильных групп v определяются изменениями в τ_n . При этом τ_n в концентрированных растворах и расплавах определяется «локальной вязкостью», которая в свою очередь зависит от доли «свободного объема» f [15, 16].

Зависимость T_1 от M для полимеров в расплаве. Молекулярное движение как в растворах и расплавах полимеров, так и в низкомолекулярных жидкостях можно связать с величиной свободного объема для движения молекул или участков полимерных цепей [14—17].

В работах [17, 18] при исследовании процессов самодиффузии парафинов и других низкомолекулярных углеводородов получено соотношение f гомологического ряда парафинов при 150°

$$1/f = 3,4 - 210/M \quad (3)$$

Так как $\lg \tau_n \sim \lg \eta \sim 1/f$ [15], нами были построены зависимости $\lg T_1$ от $1/M$ для гомологических рядов ПЭ, ПЭГ, ПДМС. На рис. 4 приведены соответствующие зависимости для этих полимеров по данным ра-

бот [3, 4]. Действительно, в пределах погрешности эксперимента наблюдаются линейные зависимости $\lg T_1$ от $1/M$, которые описываются соотношениями * ($M > 300$)

$$\lg T_1 = -0,25 + \frac{240}{M} \quad (4)$$

для ПЭ при 150°

$$\lg T_1 = 0,11 + \frac{75}{M} \quad (5)$$

для ПЭГ при 150° и для ПДМС при 22°

$$\lg T_1 = -0,07 + \frac{50}{M} \quad (6)$$

Соотношения (4) — (7) получены по экспериментальным данным для образцов, имеющих молекулярный вес, меньший 10^4 . Однако в области больших молекулярных весов для гибких полимерных цепей [3, 4, 6, 20] не наблюдается зависимости T_1 от M . Этот факт позволяет сделать вывод о том, что полученное экстраполяцией на $1/M \rightarrow 0 (M \rightarrow \infty)$ величина T_1^∞ определяется внутренним движением групп в полимерной цепи.

Интересен факт совпадения в пределах погрешности коэффициентов y_1/M в соотношениях (3) и (4). В связи с этим можно утверждать, что наблюдаемая зависимость T_1 от молекулярного веса для низкомолекулярных ПЭ в расплаве определяется зависимостью f от M .

Для ПОПП зависимость T_1 от M будет определяться двумя факторами:

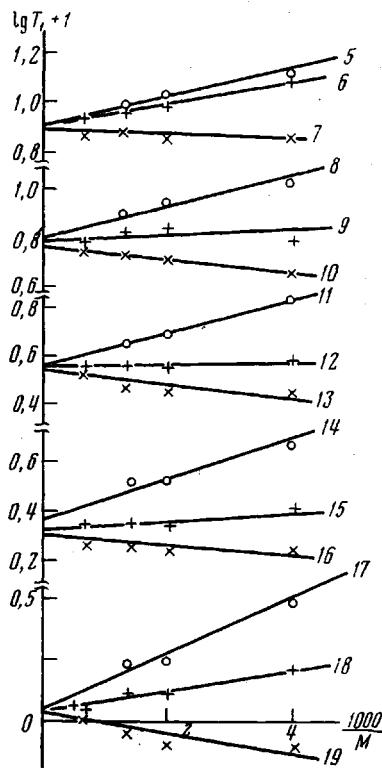
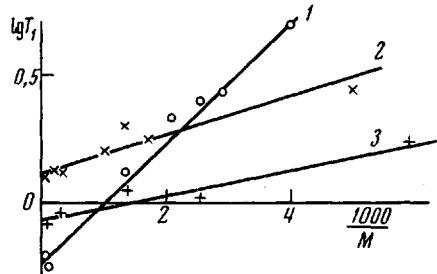


Рис. 4. Зависимость $\lg T_1$ от M^{-1} для расплавов ПЭ (1), ПЭГ (2) и ПДМС (3) по данным работ [3, 4] и для растворов моноолов (5, 8, 11, 14, 17), диолов (6, 9, 12, 15, 18) и триолов (7, 10, 13, 16, 19) с $\varphi = 0,28$ (5—7); 0,387 (8—10); 0,542 (11—13); 0,785 (14—16) и 1 (17—19)

величиной свободного объема, так же как и для ПЭ, ПЭГ, ПДМС, и мольной долей гидроксильных групп x , которая уменьшается с ростом M [10]. Действительно, зависимость $\lg T_1$ от $1/M$ для моно-, ди- и триолов ПОПП выражается прямыми с разными наклонами (рис. 4). Зависимость наклона этих прямых от v представлена на рис. 5.

* Соотношения (4) — (6) применимы только тогда, когда величина T_1 определяется вращением группы цепи, а не всей молекулы, и поэтому они не применимы для низкомолекулярных веществ.

Зависимость T_1 от M и v дается соотношением

$$\lg T_1 = -0,96 + \frac{160}{M}(2,5 - v) \quad (7)$$

Таким образом, увеличение M при $v = 0$ приводит к уменьшению величины T_1 , т. е. к увеличению времени корреляции, что находится в качественном соответствии с предсказаниями теории свободного объема. При постоянном M рост числа гидроксильных групп приводит к уменьшению

T_1 и, следовательно, увеличению времени корреляции. В то же время влияние гидроксильной группы ослабляется с ростом M . Согласно соотношению (7), на T_1 и на молекулярное движение полимерной цепи оказывает существенное влияние мольная доля гидроксильных групп $x = v/M$, а не само число групп OH.

Концентрированные растворы ПОПП. На рис. 4 приведены также зависимости $\lg T_1$ от $1/M$ для исследованных растворов ПОПП в CCl_4 . Так же как и для ПОПП в расплаве, эти зависимости выражаются прямыми с наклонами, являющимися функцией числа гидроксильных групп v . Зависимость наклонов $d \lg T_1 / d(1/M)$ от v приведена на рис. 5. Она описывается соотношением $a(2,5 - v)$. Величина a является функцией φ (рис. 6, кривая 1). Таким образом, зависимость времени релаксации описывается соотношением

$$\lg T_1 = \lg T_1^\infty + \frac{160\varphi}{M}(2,50 - v), \quad (8)$$

причем $\lg T_1^\infty = \lg T_1(M = \infty)$ не зависит от M , v и зависит от φ (рис. 6, кривая 2). В ряде работ [14, 19, 21, 22] было показано, что изменение коэффициента самодиффузии D низкомолекулярного растворителя в растворах полимеров можно связать с изменением f раствора.

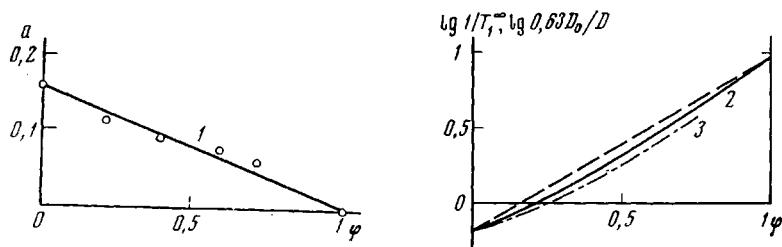


Рис. 5. Зависимость $d \lg T_1 / d(1/M)$ от v в ПОПП при $\varphi = 1$ (1), 0,785 (2), 0,592 (3), 0,387 (4) и 0,28 (5)

Таким образом, можно ожидать симметричности концентрационных зависимостей T_1 и D в растворах полимеров.

Из рис. 6 видно, что зависимость $\lg T_1^\infty$ от φ незначительно отклоняется от линейной. На рис. 6 (кривая 3) нанесена зависимость коэффициента самодиффузии молекул бензола в полизобутилене (ПИБ) [19] (на графике нанесено $\lg(0,63D_0/D)$) для того, чтобы совместить точки при $\varphi = 0$, когда $D_0 = D$. Из рис. 6 следует близость концентрационных зависимостей для молекулярного движения как низкомолекулярных веществ, так и элементов цепи в концентрированных растворах полимеров.

Энергия активации. Влияние числа гидроксильных групп на энергию активации спин-решеточной релаксации можно выяснить на основе соотношения

$$\frac{1}{T_1} \sim \tau_k \sim e^U / k_T \text{ и}$$

$$U = U_0 + \Delta U_x, \quad (9)$$

где U_0 — энергия активации, не зависящая от числа гидроксильных групп; ΔU_x — часть энергии активации, зависящая от x .

В работе [10] было показано при изучении диффузионного движения ПОПП ($\varphi = 1$), что

$$\Delta U_x = x \cdot 14,6 \text{ ккал/моль} \quad (10)$$

Из соотношений (7), (8) получаем

$$\Delta U_x = 2,3RT\varphi \frac{160v}{M} = 13,1\varphi x \text{ ккал/моль} \quad (11)$$

В то же время из непосредственного измерения получаем для $M = 10^3$; $\varphi = 0,785$; $\Delta U_x = 15 \cdot x$ ккал/моль. Полученное значение ΔU_x удовлетворительно согласуется со значением ΔU_x , полученным на основе соотношений (7), (8).

Таким образом, влияние гидроксильных групп на молекулярное движение полимерной цепи ПОПП можно описать увеличением энергии активации, пропорциональной как концентрации гидроксильных групп x , так и объемной доле полимера.

Выводы

1. Результаты измерения времени релаксации T_1 для низкомолекулярных полиоксипропиленполиолов (ПОПП) в массе и в растворах в CCl_4 обсуждаются с привлечением понятия «локальная вязкость» и «свободный объем». Показан одинаковый характер зависимостей доли «свободного объема» и величины T_1 от молекулярного веса полимера.

2. Получены зависимости, связывающие величину T_1 для ПОПП с молекулярным весом, долей групп OH и объемной долей растворителя.

3. Получена формула, связывающая изменение энергии активации спин-решеточной релаксации с изменением доли групп OH. Вычисленное значение величины энергии активации близко к экспериментальному.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»
Государственный институт
прикладной химии

Поступила в редакцию
11 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, изд-во «Химия», 1966.
2. Т. Н. Хазанович, Высокомолек. соед., 5, 112, 1963.
3. D. M. Call, D. Douglass, E. Anderson, J. Polymer Sci., 59, 301, 1962.
4. C. Allen, T. Connor, A. Pursey, Trans. Faraday Soc., 59, 525, 1963.
5. D. Mc Call, D. Douglass, E. Anderson, J. Polymer Sci., A1, 1709, 1963.
6. A. Nolle, Bull. Amer. Phys. Soc., 1, 109, 1966.
7. R. Chujo, K. Aoki, S. Seiton, E. Nagai, J. Polymer Sci., B1, 501, 1963.
8. В. Н. Кузнецов, Л. В. Лесневская, В. А. Петрова, В. Б. Коган, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., А11, 213, 1969.
9. В. Н. Кузнецов, В. Б. Коган, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., А11, 1331, 1969.
10. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, В. П. Фоканов, Высокомолек. соед., А14, 2531, 1972.
11. N. Bloembergen, E. Purcell, R. Pound, Phys. Rev., 73, 679, 1948.
12. А. А. Абрахам, Ядерный магнетизм, Изд-во иностр. лит., 1963.
13. E. L. Hahn, D. E. Maxwell, Phys. Rev., 88, 1070, 1952.

14. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
 15. А. К. Doolittle, D. B. Doolittle, J. Appl. Phys., **28**, 901, 1957.
 16. М. Н. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys., **31**, 1164, 1959.
 17. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, В. П. Фоканов, Сб. Ядерный магнитный резонанс, IV, Изд-во ЛГУ, 1971.
 18. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, Б. А. Николаев, Вестник ЛГУ, **4**, 135, 1971.
 19. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, Б. А. Николаев, В. П. Фоканов, Высокомолек. соед., **A13**, 876, 1971.
 20. Т. М. Сопнор, D. J. Blears, G. Allen, Trans. Faraday Soc., **61**, 1097, 1965.
 21. Н. Fujita, A. Kishimoto, K. Matsuomoto, Trans. Faraday Soc., **56**, 424, 1960.
 22. B. Bass, E. Stejskall, J. Ferry, J. Phys. Chem., **71**, 1501, 1967.
-

SPIN-LATTICE RELAXATION IN SOLUTIONS OF POLYOXYPROPYLENEPOLYOLS

V. P. Budtov, V. P. Fokanov

Summary

The dependence of the relaxation time T_1 in solutions of polyoxypropylenepolyols in CCl_4 ($M = 300-3000$, $\varphi = 1.0-0.1$) with the number of hydroxy groups $v = 1, 2, 3$ has been studied. The linear dependences of $\log T_1$ on M^{-1} have been obtained for all samples studied as well as for polyethylene and polydimethylsiloxane.
