

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1972

УДК 678.01 : 53

ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

O. A. Мочалова, I. Я. Слоним, B. E. Древаль,
T. K. Юсупов, Z. P. Взвадская, A. A. Тагер

Изучение ядерной магнитной релаксации и вязкости η жидкостей важно для выяснения механизма молекулярного движения. Согласно современным представлениям [1], между локальной подвижностью, контролирующей процессы ядерной магнитной релаксации, и наибольшей ньютоновской вязкостью низкомолекулярных жидкостей существует однозначная связь. В случае полимеров и их растворов единого мнения по этому вопросу нет. Так, ряд авторов [2] полагают, что процессы, определяющие величины времен спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксаций, тесно связаны с перемещениями, ответственными за течение полимеров с наибольшей ньютоновской вязкостью. Другие [1] считают, что макропвязкость растворов полимеров не оказывает существенного влияния на локальные движения молекулярных групп в растворе. Теоретическое изучение этого вопроса связано с большими трудностями, обусловленными выбором подходящей модели полимерной цепи, удовлетворительно описывающей ее движение [3—7]. В связи с этим представляет интерес экспериментальное изучение взаимосвязи вязкости и ЯМР-релаксации полимерных систем.

Весьма удобным объектом исследования методом ЯМР является полиизобутилен (ПИБ), так как в его спектрах практически не наблюдается спин-спинового взаимодействия между метильными и метиленовыми протонами. Ядерная магнитная релаксация в растворах ПИБ изучена в ряде работ [8—16]. В работах [2, 17—20] исследована зависимость наибольшей ньютоновской вязкости растворов ПИБ от его концентрации и молекулярного веса, температуры и природы растворителя. Однако результаты этих исследований трудно сопоставимы, так как получены на разных объектах. Для более глубокого понимания механизма молекулярной подвижности в растворах полимеров несомненный интерес представляет изучение на одних и тех же образцах времен ядерной магнитной релаксации и наибольшей ньютоновской вязкости растворов ПИБ в зависимости от его объемной доли φ_2 и молекулярного веса M , а также температуры. Кроме того, такое исследование важно для практической спектроскопии. Насколько нам известно, систематические исследования такого рода не проводились.

Экспериментальная часть

Образцы ПИБ были получены переосаждением из ацетона промышленных продуктов из их 1,5%-ных растворов в толуоле. Молекулярные веса ПИБ, определенные вискозиметрически [21], приведены ниже.

Обозначение	ПИБ-1	ПИБ-2	ПИБ-3	ПИБ-4	ПИБ-5	ПИБ-6
M	$3,8 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^5$	$7,6 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^6$	$3,7 \cdot 10^6$

Для приготовления растворов ПИБ применяли аprotонный растворитель — четыреххлористый углерод марки х.ч. Растворы полимера для исследования ядерной магнитной релаксации готовили непосредственно в ампулах. Для гомогенизации ампулу с раствором выдерживали в течение двух недель при 60° . Затем ампулу центрифугировали с неоднократным перемещением раствора от одного конца ампулы к другому и еще раз выдерживали при 60° в течение нескольких суток. В работе снимали спектры ЯМР высокого разрешения на спектрометре ЦЛА [22] при частоте 60 Гц . Измеряли ширины линий CH_3 - и CH_2 -групп на полувысоте пика; T_2 рассчитывали по соотношению для лоренцевой формы линии $T_2 = 1 / \delta\nu$, где $\delta\nu$ — ширина линии.

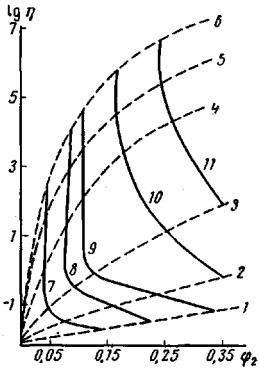


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость вязкости η от объемной доли ПИБ-1–6 (1–6) в CCl_4 при 35° ; $\delta\nu = 3$ (7); 3,5 (8); 4 (9); 5 (10) и 10 Гц (11)

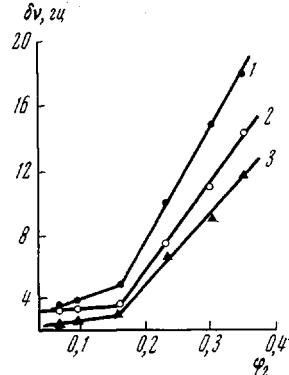


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость ширины линии сигнала CH_3 -группы от объемной доли для растворов ПИБ-4 при 23 (1), 35 (2) и 50° (3)

(Гц). T_1 измеряли с точностью $\pm 10\%$ на ЯМР-релаксометрах на частоте $11,6 \text{ Гц}$ — нулевым методом, в интервале температур от комнатной до 60° и на частоте $14,6 \text{ Гц}$ — методом, предложенным Прокошевым и Тишковым [23], при комнатной температуре.

η в зависимости от ее величины определяли с помощью вискозиметров Оствальда, пипеточного вискозиметра и ротационного вискозиметра Шведова. Диапазоны измеряемых на них параметров приведены ранее [24]. Измерения проводили при малых напряжениях сдвига порядка 20 — $200 \text{ дин}/\text{см}^2$, изменение которых в пять — десять раз не влияло на величину вязкости.

Все исследования проводили в диапазоне составов φ_2 $0,03$ — $0,35$ об. долей полимера при 23 — 55° .

Результаты и их обсуждение

Ширина линии ЯМР и вязкость. На рис. 1 на график концентрационной зависимости наибольшей ньютоновской вязкости растворов ПИБ разных молекулярных весов нанесены кривые, соединяющие точки с одинаковой шириной сигнала CH_3 -группы, т. е. с одинаковым значением T_2 . Назовем эти линии «изохронами». Аналогичный вид имеют изохроны и для CH_2 -группы. Если бы ширина линии определялась только макропривязкостью системы, изохроны шли бы параллельно оси абсцисс. Экспериментально полученные изохроны имеют форму, близкую к гиперболической. При малых концентрациях и больших молекулярных весах ширина линии практически не зависит от вязкости. С увеличением концентрации наблюдается возрастание вязкости и ширины линии. Таким образом, между вязкостью растворов ПИБ и шириной линии наблюдается связь, но она не однозначна.

На рис. 2 представлена зависимость ширины линии сигнала CH_3 -группы от концентрации ПИБ-4. С увеличением φ полимера до $0,15$ наблюдается незначительное возрастание $\delta\nu$ CH_3 -группы от 3 до 5 Гц . Однако при больших концентрациях ширина линии резко увеличивается до 18 Гц .

Аналогичная зависимость наблюдается и для растворов ПИБ-2, ПИБ-3, ПИБ-5 и ПИБ-6, что свидетельствует о резком снижении локальной подвижности, характеризуемой спин-спиновой релаксацией, при концентрации больше некой критической. С уменьшением M величина критического значения φ_2 возрастает от 0,15 до 0,30. Для растворов низкомолекулярного ПИБ-1 критическая концентрация не была достигнута, и в изученном диапазоне составов наблюдалось незначительное монотонное возрастание ширины линии.

Прямыми с изломом изображается и концентрационная зависимость наибольшей ньютоновской вязкости в логарифмических координатах (рис. 3), что наблюдалось ранее другими авторами [2]. Однако при равных молекулярных весах ПИБ критические концентрации на рис. 3 в 2–2,5 раза меньше критических концентраций, отвечающих началу резкого снижения локальной подвижности. В случае растворов ПИБ-5 и ПИБ-6 критические концентрации на рис. 3 оказались практически недостижимы.

Время спин-спиновой релаксации и вязкость. На рис. 4 изображена в логарифмических координатах зависимость T_2 от M ПИБ. При малых концентрациях ($\varphi_2 \leq 0,1$) T_2 практически не зависит от M и φ_2 полимера, что наблюдалось также в работе [15]. При $\varphi_2 > 0,15$ график $\lg T_2 = f(\lg M)$ описывается двумя прямыми, пересекающимися при критическом молекулярном весе M_{kp} . Аналогичная зависимость наблюдалась ранее для неко-

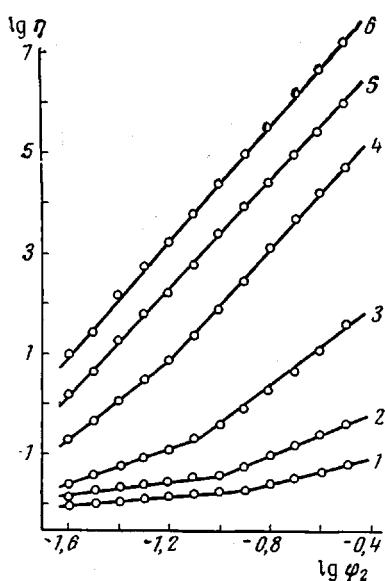


Рис. 3. Зависимость $\lg \eta$ от $\lg \varphi_2$ растворов ПИБ-1–6 (1–6) при 35°

далось также в работе [15]. При $\varphi_2 > 0,15$ график $\lg T_2 = f(\lg M)$ описывается двумя прямыми, пересекающимися при критическом молекулярном весе M_{kp} . Аналогичная зависимость наблюдалась ранее для неко-

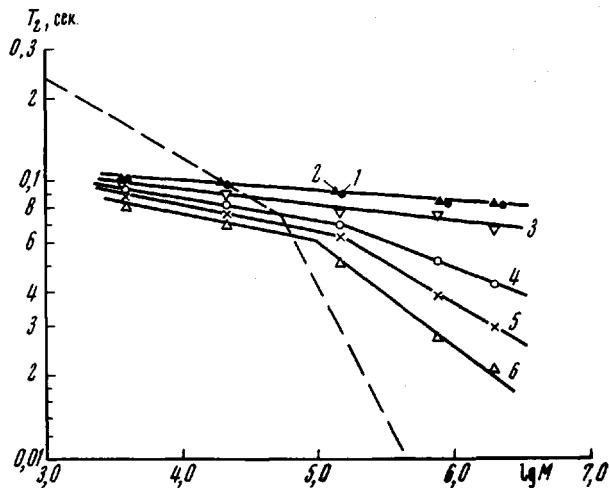


Рис. 4. Зависимость T_2 для CH_3 -группы системы ПИБ – CCl_4 от молекулярного веса полимера при $\varphi_2 = 0,05$ (1); 0,10 (2); 0,15 (3); 0,20 (4); 0,25 (5) и 0,30 (6) при 35° . Пунктирная линия по данным [25] для ПИБ в блоке ($\varphi_2 = 1$) при 200°

торых полимеров в блоке [2]. Увеличение концентрации в этой области составов приводит к снижению величин T_2 и значительному возрастанию наклона прямых при $M > M_{kp}$. Так, при изменении φ_2 от 0,20 до

0,35 тангенс угла наклона соответствующих прямых возрастает примерно от 0,2 до 0,4. Одновременно происходит уменьшение $M_{\text{кр}}$, однако произведение $M_{\text{кр}}\varphi_2$ для всех растворов остается примерно постоянным и составляет $3,5 \cdot 10^4$, что равно $M_{\text{кр}}$ ПИБ в блоке [2]. $M_{\text{кр}}$ ПИБ в [2] производится при 200° , однако его величина слабо зависит от температуры. Таким образом, при достаточно больших концентрациях увеличение молекулярного веса больше критического приводит к резкому снижению локальной подвижности ПИБ, контролирующей величину T_2 , причем это падение тем сильнее, чем больше концентрация раствора.

Зависимость η растворов ПИБ от M (рис. 5), подобно данным рис. 4, описывается двумя пересекающимися прямыми. Такой вид зависимости $\lg \eta = f(\lg M)$ характерен для концентрированных растворов полимеров и свидетельствует о резком повышении макрорязкости при $M > M_{\text{кр}}$. Однако, в отличие от графика $\lg T_2 = f(\lg M)$, излом прямых $\lg \eta = f(\lg M)$ наблюдается и для растворов с малой концентрацией. Кроме того, прямые для всех растворов, за исключением раствора с $\varphi_2 = 0,03$, в области $M > M_{\text{кр}}$ имеют одинаковый тангенс угла наклона, равный 3,4. Эта величина значительно больше тангенса угла наклона прямых $\lg T_2 = f(\lg M)$. В согласии с литературными данными [2], значения $M_{\text{кр}}\varphi_2$ для всех растворов, кроме раствора с $\varphi_2 = 0,03$, равны $1,5 \cdot 10^4$. Характерно, что эта величина примерно в 2–2,5 раза меньше аналогичного произведения из зависимости $\lg T_2 = f(\lg M)$.

Время спин-решеточной релаксации и вязкость. На рис. 6 представлена зависимость T_1 от M растворенного ПИБ при комнатной температуре. Видно, что T_1 незначительно уменьшается с ростом M . Для сравнения на рисунок нанесены литературные данные [25] для ПИБ в блоке. Независимость T_1 от M наблюдается не только в блоке, но и

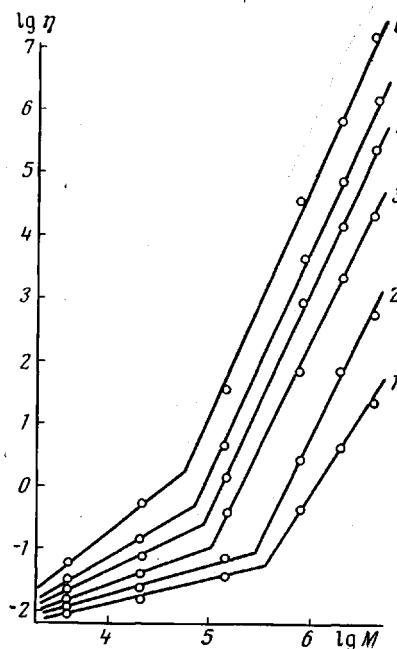


Рис. 5. Зависимость вязкости от молекулярного веса ПИБ при $\varphi_2 = 0,03$ (1); 0,05 (2); 0,10 (3); 0,15 (4); 0,20 (5) и 0,30 (6) при 35°

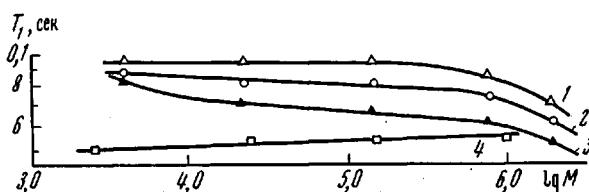


Рис. 6. Зависимость T_1 от молекулярного веса ПИБ при $\varphi_2 = 0,10$ (1); 0,20 (2); 0,30 (3) и для ПИБ в блоке ($\varphi_2 = 1$) по данным [25] (4) при 23°

в его сильно разбавленных растворах [12]. Ни одна из существующих теорий не предсказывает зависимости T_1 от M полимера. Время спин-решеточной релаксации увеличивается при разбавлении раствора. Как видно из таблицы, в области сравнительно большого разбавления при $\varphi_2 = 0,075$ значения T_1 и T_2 совпадают. Однако, начиная с

$\varphi_2 = 0,10$, значения T_1 лежат выше значений T_2 . Очевидно, что эти типы релаксации управляются различными механизмами.

Из сравнения рис. 5 и 6 следует также разный характер зависимости величин T_1 и η от M растворенного ПИБ.

Таким образом, весь приведенный материал свидетельствует об отсутствии связи между наибольшей ньютоновской вязкостью и временем спин-решеточной релаксации растворов ПИБ и о наличии такой связи в случае спин-спиновой релаксации. Так, например, с увеличением молеку-

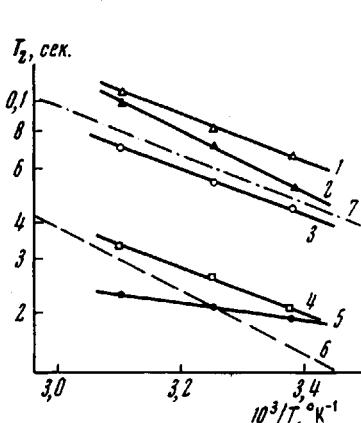


Рис. 7

Рис. 7. Температурная зависимость T_2 для CH_3 -группы в системе ПИБ — CCl_4 при $\varphi_2 = 0,30$:

1 — ПИБ-1; 2 — ПИБ-2; 3 — ПИБ-3; 4 — ПИБ-4; 5 — ПИБ-5; 6 — по данным [15] для $M = 1,13 \cdot 10^6$; 7 — по [14] для $M = 1660$ при $\varphi_2 = 0,6$

Рис. 8. Температурная зависимость T_2 для CH_2 -группы в системе ПИБ — CCl_4 :

1—3 — ПИБ-1; 4—6 — ПИБ-5 при $\varphi_2 = 0,1$ (1, 4); 0,2 (2, 5) и 0,3 (3, 6)

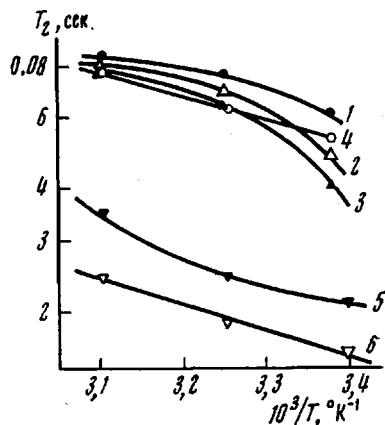


Рис. 8

лярного веса на кривых как вязкости, так и спин-спиновой релаксации наблюдается характерный излом, свидетельствующий о существовании M_{kp} . То же самое происходит в случае зависимостей $\delta\nu = f(\varphi_2)$ и $\lg\eta = f(\lg\varphi_2)$.

Полученные закономерности можно объяснить образованием в растворе при молекулярных весах и концентрациях полимера больше критических структур, которые в ряде работ называют «зацеплениями» [2, 20].

Время ЯМР-релаксации в растворах ПИБ

φ ₂ , об. доли	ПИБ-1		ПИБ-4	
	T_1	T_2	T_1	T_2
0,075	98	97	90	89
0,10	94	88	—	—
0,15	92	84	78	66
0,25	—	—	66	28
0,30	77	68	60	21

резкому увеличению макровязкости раствора [27].

По-видимому, изменение с концентрацией и молекулярным весом полимера локальной подвижности, определяемой величиной T_2 , также контролируется образованием и густотой этой сетки. Однако тот факт, что критические концентрации и молекулярные веса, определенные из вязкостных измерений, значительно меньше соответствующих величин из данных ЯМР-релаксации, заставляет предположить, что редкая флюктуация

ционная сетка, существенно повышая макрореактивность, не влияет на локальную подвижность. Физическая причина такого различия состоит в том, что макрореактивность характеризует подвижность больших участков цепей, а время спин-спиновой релаксации — локальное движение в области нескольких ангстрем.

Разная степень влияния густоты флюктуационной сетки на локальную подвижность и макрореактивность проявляется и в различии величин энергии активации процессов ядерной релаксации и теплот активации вязкого

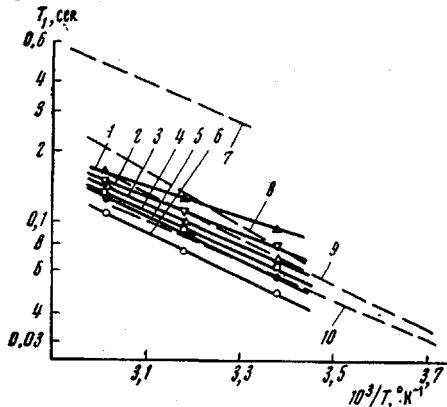


Рис. 9

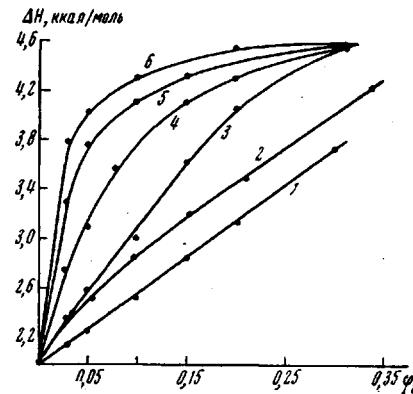


Рис. 10

Рис. 9. Температурная зависимость T_1 для растворов ПИБ в CCl_4 :

$M = 1,13 \cdot 10^6$; при $\varphi_2 = 0,1$ (1, 7); $0,29$ (2, 6); $0,075$ (3); $0,17$ (4); $0,24$ (5); $0,6$ (8); $0,15$ (9); $0,25$ (10)

Рис. 10. Зависимость теплот активации вязкого течения от концентрации ПИБ-1-6 (цифры у кривых) в CCl_4

течения растворов ПИБ. Как следует из данных рис. 7—9, энергия активации, контролирующая релаксационный процесс, составляет $2,5 - 4,5 \text{ ккал/моль}$. Ее величина практически не зависит от M и φ_2 ПИБ. В то же время теплоты активации вязкого течения растворов ПИБ систематически возрастают с увеличением φ_2 , а в ряде случаев и M полимера (рис. 10). При переходе к ПИБ в блоке теплота активации достигает величины $16,1 \text{ ккал/моль}$ [18].

Авторы выражают глубокую благодарность Т. Н. Хазановичу за полезную дискуссию при обсуждении результатов.

Выводы

1. Изучены ЯМР-релаксация и наибольшая ньютоновская вязкость растворов полизобутилена (ПИБ) в четыреххлористом углероде в широком диапазоне концентраций и молекулярных весов полимера при разных температурах.

2. При малых концентрациях время спин-решеточной релаксации T_1 не зависит от концентрации и молекулярного веса ПИБ и совпадает с временем спин-спиновой релаксации T_2 . С ростом концентрации и молекулярного веса полимера T_1 незначительно уменьшается, а отношение T_1 / T_2 возрастает.

3. Значения локальной вязкости, характеризуемой величиной T_2 , и наибольшей ньютоновской вязкости резко возрастают при концентрациях и молекулярных весах ПИБ больше критических.

4. Связь между временем спин-спиновой релаксации и наибольшей ньютоновской вязкостью неоднозначна. На кривых $\lg \eta = f(\varphi_2)$ точки,

* При расчете энергии активации по результатам рис. 8 зависимость $\lg T_2 = f(1/T)$ аппроксимировали прямыми.

соответствующие растворам с одинаковыми значениями T_2 , лежат на «изохронах» гиперболической формы.

5. Полученные результаты объясняны разной степенью влияния структурной флюктуационной сетки на макровязкость и на локальную подвижность, определяющую времена ядерной магнитной релаксации.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького
Научно-исследовательский институт
пластиических масс

Поступила в редакцию
5 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, изд-во «Химия», 1966.
2. Р. Портэр, Д. Джонсон, Химия и технол. полимеров, 1966, № 11, 3.
3. А. Mijake, J. Polymer Sci., 28, 476, 1958.
4. A. Odajima, J. Phys. Soc. Japan, 14, 777, 1959.
5. Т. Н. Хазанович, Высокомолек. соед., 5, 112, 1963.
6. R. Ullman, J. Chem. Phys., 43, 3161, 1965.
7. R. Ullman, J. Chem. Phys., 44, 1558, 1966.
8. Г. Л. Антакольский, В. А. Шутилов, Сб. Ядерный магнитный резонанс, вып. 2, ЛГУ, 1968, стр. 130.
9. Г. Л. Антакольский, В. А. Шутилов, Высокомолек. соед., Б11, 229, 1969.
10. K.-J. Liu, J. Polymer Sci., 5, A-2, 697, 1967.
11. D. W. McCall, D. C. Douglass, E. W. Anderson, J. Polymer Sci., 59, 301, 1962.
12. A. W. Nolle, Phys. Rev., 98, 1560, 1955; Bull. Amer. Phys. Soc., 1, 109, 1956.
13. J. G. Powles, Arch. des Sci. (Geneva), 10, 253, 1957.
14. D. W. McCall, D. C. Douglass, E. W. Anderson, J. Polymer Sci., A1, 1709, 1963.
15. W. P. Slichter, D. D. Davis, Macromolecules, 1, 47, 1968.
16. Н. М. Сергеев, В. Л. Карпов, Физика твердого тела, 6, 2179, 1964.
17. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Докл. АН СССР, 145, 136, 1962.
18. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Н. Г. Траянова, Докл. АН СССР, 151, 140, 1963.
19. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Ф. А. Хасина, Высокомолек. соед., 5, 432, 1963.
20. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Успехи химии, 36, 888, 1967.
21. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
22. А. Н. Любимов, И. З. Белицкий, И. Я. Слоним, А. Ф. Вареник, В. И. Федоров, Заводск. лаб., 32, 1163, 1966.
23. В. П. Прокопьев, Л. Г. Тишков, Труды Казанского хим.-техн. ин-та, вып. 35, 1966.
24. А. А. Тагер, А. И. Суворова, В. Е. Древаль, Н. П. Гакова, С. П. Луцкая, Высокомолек. соед., А10, 2278, 1968.
25. W. P. Slichter, D. D. Davis, J. Appl. Phys., 35, 3103, 1964.
26. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
27. G. C. Bergy, T. G. Fox, Advances Polymer Sci., 5, 261, 1968.

NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION AND VISCOSITY OF POLYISOBUTYLENE SOLUTIONS

O. A. Mochalova, I. Ya. Slonim, V. E. Dreval',
T. K. Yusupov, Z. P. Vzvadskaya, A. A. Tager

Summary

The times of spin-spin and spin-lattice nuclear magnetic relaxation as well as the viscosity of polyisobutylene fractions have been measured at the temperatures from 20 to 50° in a wide range of molecular weights and solution concentrations. It is shown that the relationship between the relaxation times and viscosity is ambiguous, which is accounted for by different influence of the structural fluctuation network on the macroviscosity and local mobility.