

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 6

УДК 541.64:539.107:547 (26'117 + 485.82)

МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ В СИСТЕМЕ
НИТРАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ — ТРИНИТРАТ ГЛИЦЕРИНА

*B. C. Дериновский, A. И. Маклаков, M. M. Зоммер,
A. B. Косточки*

Изучено молекулярное движение в ряде пластифицированных три-
нитратом глицерина нитратов целлюлоз импульсным методом ЯМР в
широком диапазоне температур. Экспериментальные результаты объяс-
нены с помощью теории Резинга.

Физические свойства пластифицированной полимерной системы в зна-
чительной мере зависят от молекулярного движения в ней [1, 2]. Однако
движение молекул в таких системах до сих пор мало изучено [3, 4]. Для
подобных целей можно использовать импульсный метод ЯМР, который
дает возможность в ряде случаев наблюдать раздельно подвижность ма-
кромолекул и молекул пластификатора [5]. В данной работе на основе
измерений времен ЯМР изучается молекулярное движение в пластифици-
рованной полимерной системе нитрат целлюлозы (НЦ) — тринитрат гли-
церина (ТНГ).

Экспериментальная часть

Времена ядерной магнитной спин-спиновой (T_2) и спин-решеточной (T_1) релак-
сации измеряли на импульсном когерентном ЯМР-спектрометре на частоте 19 $M\Gamma_4$
[6]. T_1 измеряли посылкой пар импульсов (180—90°) с проверкой спада намагничен-
ности на экспоненциальность. T_2 , меньшие 100 μ сек, определяли по спаду свободной
индукции, следующему за 90° импульсом, а более длинные — методом Карра —
Парселла, модифицированным Мейбумом — Джиллом [7]. Все измерения длинных T_2
проводили на частоте следования 180° импульсов, равной 5 $k\Gamma_4$.

Для изготовления образцов использовали промышленные нитраты целлюлоз с со-
держанием азота 11,9%, которые в дальнейшем будем называть низкоазотными
(НАНЦ) и с 13,1% азота — высокоазотными (ВАНЦ). Концентрацию пластифи-
катора в образцах меняли от 25 до 50 вес.%. Измерения проводили на двух партиях
образцов в диапазоне температур —100—+115°. Образцы готовили смешением компо-
нент в водной среде при 50° с последующим вальцеванием на лабораторных валь-
цах. Количество прокаток во всех случаях равнялось 25.

Для исследованных композиций спад ядерной индукции или огибающая сигна-
лов спинового эхо описывается функциями

$$A(t) = A_{0a} \exp \left(-\frac{t}{T_{2a}} \right) + A_{0b} \exp \left(-\frac{t}{T_{2b}} \right) \quad (1)$$

в области температур порядка 60° и выше и

$$A(t) = A_{0a} \exp \left(-\frac{t}{T_{2a}} \right) + A_{0b} \exp \left(-\frac{\pi}{4} \frac{t^2}{\gamma T_2 b^2} \right) \quad (2)$$

при средних температурах и концентрациях пластификатора. Здесь T_{2a} и T_{2b} —
длинные и короткие времена спин-спиновой релаксации, описывающие систему. На-

селенности фаз P_a и P_b , ответственные за длинные и короткие времена релаксации, вычисляли как

$$P_a = \frac{A_{0a}}{A_{0a} + A_{0b}} \quad \text{и} \quad P_b = 1 - P_a \quad (3)$$

При низких температурах (-20 , -40°) и для всех концентраций пластификатора спад ядерной индукции описывается экспонентой вида:

$$A(t) = A_0 \exp \left(-\frac{t^2}{T_2^2} \right), \quad (4)$$

что соответствует гауссовой форме линии поглощения.

Результаты и их обсуждение

Как следует из рис. 1, релаксация в широком интервале температур характеризуется двумя временами — T_{2a} и T_{2b} . В области температур от -10 — $+40^\circ$ (в зависимости от концентрации пластификатора) до 50 — 60° логарифм T_{2a} линейно зависит от обратной температуры, но при более высоких температурах на кривых наблюдается загиб. T_{2b} в первой указанной области от температуры практически не зависит, а во второй растет с увеличением температуры. Увеличение концентрации пластификатора ведет к росту наблюдавшихся времен.

Населенности фаз с длинными временами релаксации возвращаются с увеличением температу-

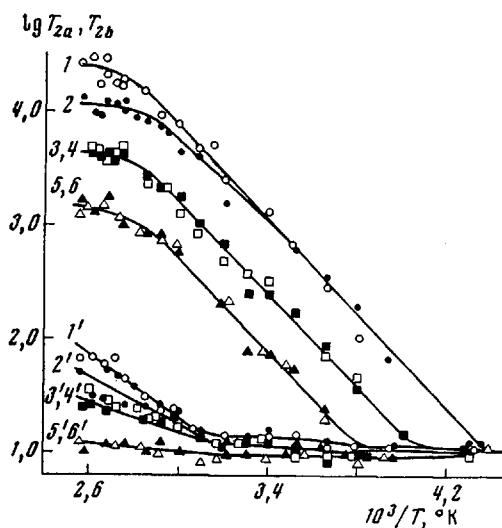


Рис. 1

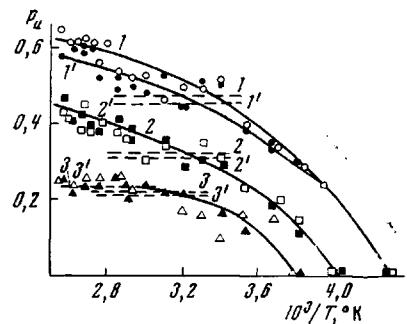


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости логарифмов T_{2a} (1—6) и T_{2b} (1'—6') от обратной температуры для систем на основе НАНЦ (1, 1', 2, 2', 3, 3', 5, 5') и ВАНЦ (2, 2', 4, 4', 6, 6'), содержащих 50 (1, 1', 2, 2'), 35 (3, 3', 4, 4') и 25 вес.% ТНГ (5, 5', 6, 6'). Здесь и на рис. 3 времена релаксации приведены в микросекундах

Рис. 2. Температурные зависимости населенности подвижной фазы для систем на основе ВАНЦ (1, 2, 3) и НАНЦ (1', 2', 3'), содержащих 50 (1, 1'), 35 (2, 2') и 25 вес.% ТНГ (3, 3'). Пунктирные прямые — расчетные доли протонов молекул ТНГ в композициях (обозначения те же)

ры (рис. 2), причем при температурах выше 50 — 60° P_a больше, а при более низких — меньше расчетных долей протонов молекул пластификатора, определенных из величин концентраций. Для всех образцов наблюдается единственное время спин-решеточной релаксации (рис. 3), температурная зависимость которого проходит через минимум. Положение этого минимума смещается в область более низких температур при увеличении концентрации пластификатора.

Наличие двух времен спин-спиновой релаксации (рис. 1) в широком диапазоне температур показывает, что в изучаемых композициях существуют две фазы протонов с различной подвижностью. Естественно пред-

положить, что за фазу с коротким временем релаксации ответственны протоны макромолекул, а за другую — протоны пластификатора [5]. Однако из рис. 2 видно, что за длинное время релаксации в области температуры ниже $40-50^\circ$ ответственны не все протоны молекул пластификатора, а только часть их, так как измеренная населенность P_a оказывается меньше расчетной доли протонов низкомолекулярного вещества. Остальная часть протонов молекул пластификатора имеет малую подвижность и дает вклад в короткое время релаксации T_{2a} . Такое отнесение наблюдаемых времен T_2 справедливо, по-видимому, и для более высоких температур.

Вид температурных зависимостей T_1 , T_{2a} , T_{2b} , P_a в изучаемых системах и в адсорбированной силикагелем (или углем) воде (или бензole) [8–10]

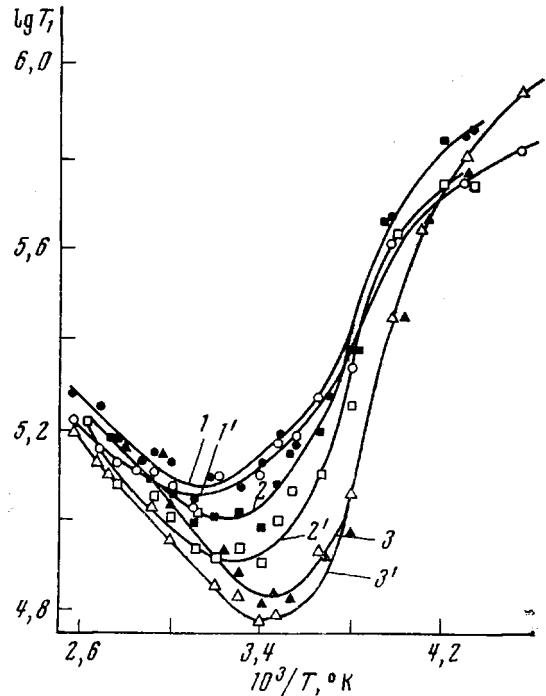


Рис. 3. Зависимости логарифмов времен спин-решеточной релаксации от обратной температуры для систем на основе ВАНЦ (1, 2, 3) и НАНЦ (1', 2', 3'), содержащих 25 (1, 1'), 35 (2, 2') и 50 вес.% ТНГ (3, 3')

практически совпадает. В связи с этим ЯМР в пластифицированных полимерных системах может, по-видимому, описываться теориями, разработанными для систем адсорбент — низкомолекулярная жидкость [9]. Однако необходимо учитывать, что в нашем случае «подложка» содержит протоны и обладает зависящей от температуры подвижностью.

Модель пластифицированной системы. Для дальнейшего рассмотрения будем полагать, как это часто принимается [11], что часть молекул пластификатора находится в малоподвижном сольватированном полимером, а другая в более подвижном — «свободном» состоянии. В ряде случаев такого четкого разделения пластификатора на сольватированный и свободный провести не удается [12]. Поэтому пластификатор должен характеризоваться широким спектром времен корреляции молекулярного движения, что может приводить к аномально большим величинам отношений T_1/T_2 в точках минимумов T_1 [8]. В исследованных системах эти отношения велики (см. ниже). Заметим сразу, что в области температур выше $50-60^\circ$ разделение молекул пластификатора на две категории

оказывается возможным. Наличие непрерывного распределения времен корреляции вращательно-трансляционного движения молекул пластификатора позволяет для интерпретации экспериментальных результатов применить теорию Резинга [8, 9].

Состояние молекул пластификатора. При достаточно низких температурах ($-30 - -40^\circ$ в зависимости от концентрации пластификатора) весь пластификатор заторможен и имеет подвижность, близкую подвижности макромолекул, что следует из единственности времени T_2 в этой области температур. Спектр времен корреляции должен быть смешен при этом в область длинных $\tau_c > \tau_c^*$, где $\tau_c^* = 10^{-5}$ сек.— критическое время корреляции, условно разделяющее молекулы в ЯМР экспериментах

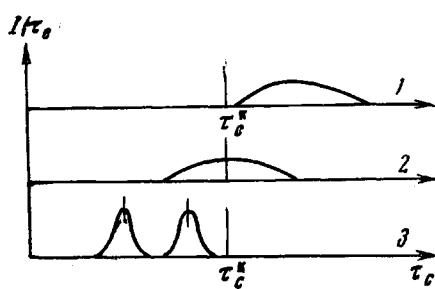


Рис. 4

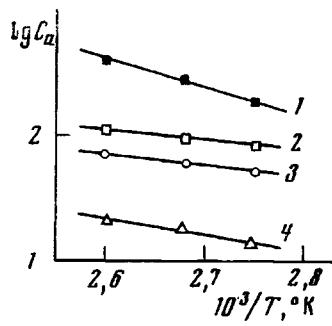


Рис. 5

Рис. 4. Гипотетический вид спектров времен τ_c пластификатора при различных температурах. Предполагается, что температура образца с увеличением номера кривой возрастает

Рис. 5. Зависимости логарифмов скоростей молекулярного обмена пластификатора от обратной температуры в системах с ВАНЦ, содержащей 25 (1), 35 (2), 50 вес.% ТНГ (3), и в системе с НАНЦ, содержащей 50 вес.% ТНГ (4). Значения C_α приведены в герцах

на неподвижные и подвижные [8] (рис. 4, кривая 1). Увеличение температуры системы или концентрации пластификатора будет приводить к появлению молекул, имеющих $\tau_c < \tau_c^*$, т. е. смещению спектра в область более коротких τ_c (рис. 4, кривая 2). От протонов этих молекул будет наблюдаться единственное длинное время релаксации T_{2a} , величина которого может быть определена по формуле [8]

$$\frac{1}{T_{2a}} = \sum_i \frac{P_i}{T_{2a_i}}, \quad (5)$$

где P_i — доли протонов, характеризующиеся временем релаксации T_{2a_i} ; T_{2a} при этом возрастает в соответствии с теорией Резинга. Кажущиеся энергии активации, определенные из зависимости T_{2a} в этой области температур, не зависят от концентрации пластификатора и равны 9,2 ккал/моль. В этом же интервале температур T_{2a} практически не изменяется, что свидетельствует о малом изменении подвижности макромолекул.

Обменные движения молекул пластификатора. При достижении температур $50 - 60^\circ$ на температурных зависимостях T_{2a} появляется загиб, T_{2a} начинает резко возрастать, а измеренные населенности P_a превышают расчетные доли протонов пластификаторов. Такое поведение измеряемых параметров свидетельствует о наличии молекулярного обмена между двумя фазами протонов пластификатора с различной подвижностью [10]. При этом необходимо допустить, что непрерывный спектр времен корреляции молекул пластификатора разделяется на два спектра (рис. 4, кривая 3). За часть спектра с более короткими τ_c , по-видимому, ответственны протоны свободных молекул пластификатора, а за

другую, с более длинными τ_c – сольватированных молекул. Такой же эффект в поведении экспериментальных зависимостей T_{2a} , T_{2b} , P_a мог бы дать протонный обмен между незамещенными гидроксилами и адсорбированной водой, присутствующей в системах. Но количество незамещенных гидроксилов в НАНЦ составляет около 3% всех протонов полимера. Этот обменный процесс, даже если он существует, лежит за пределами чувствительности используемого спектрометра.

Изучение зависимости T_{2a} от частоты следования 180° импульсов при ее изменении от 800 Гц до 5 кГц [13] показало, что резонансные частоты сольватированного и «свободного» пластификаторов совпадают.

Наличие молекулярного обмена в системе является доказательством существования трансляционного движения молекул пластификатора, что не исключает участия их и во вращательной диффузии [14].

Теория, разработанная Восснером [10], позволяет оценить скорость обнаруженного обмена из формулы

$$(T_{2a}^{-1})^* = T_{2a}^{-1} + \left[\frac{T_b}{P_b'} + \frac{1}{C_a} \right]^{-1}, \quad (6)$$

пользуясь его же методикой расчета. Здесь $(T_{2a}^{-1})^*$ – наблюдаемая скорость релаксации, T_{2a}^{-1} – инстинчная скорость релаксации, C_a – скорость обмена, P_b' – расчетная доля протонов пластификатора.

Зависимости $\lg C_a$ от обратной температуры для различных систем приведены на рис. 5, откуда видно, что увеличение температуры приводит к увеличению скорости, а увеличение концентрации – к снижению энергии активации и скорости обменного процесса. То, что значения вычисленных скоростей обмена в полулогарифмическом масштабе хорошо ложатся на прямые, подтверждает сделанное ранее предположение о сужении спектра времен корреляции в области высоких температур [9].

Обращает на себя внимание и тот факт, что скорость обмена зависит от природы НЦ. Так, в случае образцов с ВАНЦ C_a больше, чем в аналогичных образцах с НАНЦ, что непосредственно указывает на меньшую «связанность» молекул ТНГ с ВАНЦ.

Оценка спектров τ_c при изменении концентрации пластификатора. Самостоятельный интерес представляет рассмотрение влияния концентрации пластификатора на молекулярную подвижность в системе. Из рис. 1 видно, что увеличение концентрации приводит к увеличению T_{2b} , T_{2a} , что свидетельствует об увеличении подвижности макромолекул и молекул пластификатора. Теория Резинга позволяет оценить изменения спектров молекул пластификатора в зависимости от его содержания. Используя монограмму Линча [15], составленную для логарифмически нормального распределения времен корреляции, по экспериментальным значениям T_1 и T_2 в точках минимумов T_1 оценены параметры ширины распределения β и энергий активаций обмена для различных систем НЦ с ТНГ.

Система Концентрация пласти- фикатора, вес. %	ВАНЦ + ТНГ			НАНЦ + ТНГ		
	25	35	50	25	35	50
T_1/T_2	300	200	55,5	287	174	48
β	6	5,1	3,7	5,8	4,8	3,5
E_a , ккал/моль	2,4	2,4	10,0	2,4	2,4	8,1

Из приведенных данных видно, что увеличение концентрации ведет, как и следовало ожидать, к сужению распределения τ_c .

Спин-решеточная релаксация. Единственность времени спин-решеточной релаксации (рис. 3) при двух T_2 позволяет предположить, что за наблюданное T_1 ответственны как протоны макромолекул полимера, так и молекул пластификатора. Асимметрия наблюдавшихся минимумов T_1 , по-видимому, указывает на то, что высокотемпературная ветвь искажена присутствием более слабого второго минимума [16]. Если основной наблю-

даемый минимум можно отнести за счет движения протонов молекул пластификатора, то второй, более высокотемпературный, за счет протонов макромолекул. Второй минимум должен лежать в области $100-120^\circ$ в зависимости от концентрации пластификатора. В самом деле, например для системы НАНЦ-ТНГ, содержащей 50% пластификатора, температура основного минимума 20° , а температура, где T_1 , ответственное за протоны макромолекул, минимально, будет составлять $\sim 120^\circ$, ибо температура стеклования такой системы равна 40° [17], а T_1 обычно на $70-80^\circ$ выше T_c [18]. Поэтому зависимость $T_1=f(1/T)$ в области наблюдаемого минимума не должна сильно искажаться вторым минимумом. Таким образом, использование минимального значения T_1 из приведенных кривых для грубой оценки β , характеризующих молекулярное движение пластификатора, в некоторой степени оправдано.

Существование единого времени T_1 позволяет оценить наибольшие линейные размеры областей скопления молекул пластификатора в образцах [8]. Из соотношения (11) работы [8] видно, что размеры этих областей должны быть порядка 30 \AA и содержать не больше сотни молекул ТНГ.

Следует заметить, что времена ядерной спин-решеточной релаксации двухкомпонентных систем часто искажены протонным обменом и процессом спиновой диффузии [19]. Поэтому четкая молекулярная трактовка их весьма затруднительна.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
23 X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. E. H. Immergut, H. F. Mark, Plasticization and Plasticizer Processes, ed. R. Gould, Washington, 1965.
2. А. И. Суворова, А. А. Тагер, Н. И. Новиков, Л. Н. Голдырева, В. П. Есафов, З. Г. Коновалова, Высокомолек. соед., 8, 1692, 1966.
3. R. Kosfeld, Plasticization and Plasticizer Processes, ed. R. Gould, Washington, 1965.
4. J. Dubar, G. Mavel, J. chim. phys. et phys-chim. biol., 66, 1129, 1969.
5. А. И. Маклаков, Л. Я. Ченборисова, Докл. АН СССР, 165, 868, 1965.
6. В. С. Дериновский, В. С. Смирнов, А. И. Маклаков, Сб. аспирантских работ, КГУ, 1972, вып. 2, стр. 66.
7. S. Meiboom, D. Gill, Rev. Sci. Instrum., 29, 688, 1958.
8. H. A. Resing, J. Chem. Phys., 43, 669, 1965.
9. H. A. Resing, Advan. Mol. Relaxation Processes, 1, 109, 1967-1968.
10. D. E. Woessner, J. Chem. Phys., 35, 41, 1961; 70, 1217, 1966.
11. F. Wurstlin, Kolloid-Z., 112, 18, 1949; 120, 84, 1951.
12. H. Luther, W. Stein, Z. Electrochem., 60, 1115, 1956.
13. A. Alerhand, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., 41, 2115, 1964.
14. D. E. O'Reilly, J. Chem. Phys., 49, 5416, 1968.
15. L. J. Linch, K. U. Marsden, E. P. George, J. Chem. Phys., 51, 5673, 1969.
16. В. М. Ланцов, Диссертация, 1970.
17. А. В. Косточки, Л. Я. Ченборисова, А. И. Маклаков, Е. Н. Маковеева, О. Б. Феоктистова, Высокомолек. соед., Б12, 72, 1970.
18. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., А10, 617, 1968.
19. D. C. Douglass, V. J. McBrierty, J. Chem. Phys., 54, 4085, 1971.