

УДК 541(64+24):543.422

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА
И МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЭХО

Б. В. Кузнецов, Г. Н. Марченко

На основании исследования зависимости времени ядерной спин-спиновой релаксации от температуры, молекулярного веса и вязкости ряда полимеров показана принципиальная возможность определения M по измерениям вязкости и времени ядерной релаксации, а МВР — по характеру затухания вектора поперечной ядерной намагниченности.

В настоящее время метод ядерного спинового эха успешно применяется при решении широкого круга задач, например, для исследования характера молекулярных движений в полимерах [1—3], измерения коэффициента диффузии малых молекул в высокомолекулярных соединениях [4], изучения реакции полимеризации [5], а также многих других процессов.

Большие возможности этого метода, по-видимому, могут быть реализованы и при оценке таких важных параметров полимерных систем, как молекулярный вес и МВР.

В работе [6] было найдено, что времена ядерной спин-спиновой релаксации T_2 полиэтилена и полидиметилсилоксана зависят от молекулярного веса, а характер затухания вектора поперечной ядерной намагниченности — от ширины МВР.

Следует указать, однако, что систематические исследования в этом направлении практически отсутствуют. Недостаточно исследованы также зависимости ядерной спин-спиновой релаксации от температуры и вязкости полимеров, что объясняется, по-видимому, относительной сложностью и отсутствием серийно выпускаемой аппаратуры.

Настоящая работа посвящена исследованию зависимости времени ядерной спин-спиновой релаксации от температуры, вязкости, молекулярного веса и полидисперсности некоторых полимеров.

В качестве объектов исследования использовали хроматографически чистые полистиленгликоли (ПЭГ) фирмы «Schuchardt» (ФРГ) с молекулярными весами в диапазоне 10^6 — $4 \cdot 10^4$.

Кроме того, исследовали полидизтиленгликольадипинат с содержанием ОН-групп 0,76 (ПДГА-1) и 4,16% (ПДГА-2), эпоксидную смолу ЭД-5 с содержанием эпоксигрупп 18%, поливинилизопрендиол с содержанием ОН-групп 0,83% (ПДИ) и полидиенуретандиэпоксид с содержанием эпоксигрупп 1,98% (ПДИ-ЗА). Для исследования зависимости T_2 от полидисперсности приготавливали бинарные и тройные смеси монофракции ПЭГ. Молекулярные веса смесей (M_w и M_n) рассчитывали, исходя из весовых долей фракций. Величины T_2 измеряли на приборе, описанном ранее [5, 7], а вязкость — методом Стокса. Погрешность единичных измерений T_2 и η не превышала $\pm 10\%$.

Как следует из рис. 1, *a*, зависимость T_2 от вязкости полимеров в выбранной системе координат является линейной и в общем виде может быть выражена уравнением

$$\ln T_2 = A - B \ln \eta. \quad (B=0,8) \quad (1)$$

Параллельность всех представленных на рисунке кривых показывает, что для рассмотренных полимеров коэффициент B постоянен, а величина коэффициента A меняется в достаточно широких пределах. Существенно, что для полимеров одной природы A возрастает по мере увеличения молекулярного веса. При одинаковых молекулярных весах A будет, по-видимому, больше в случае более сильного межмолекулярного взаимодействия. Полученные результаты позволяют считать, что A зависит от природы и молекулярного веса полимера, а величина B во всех случаях постоянна.

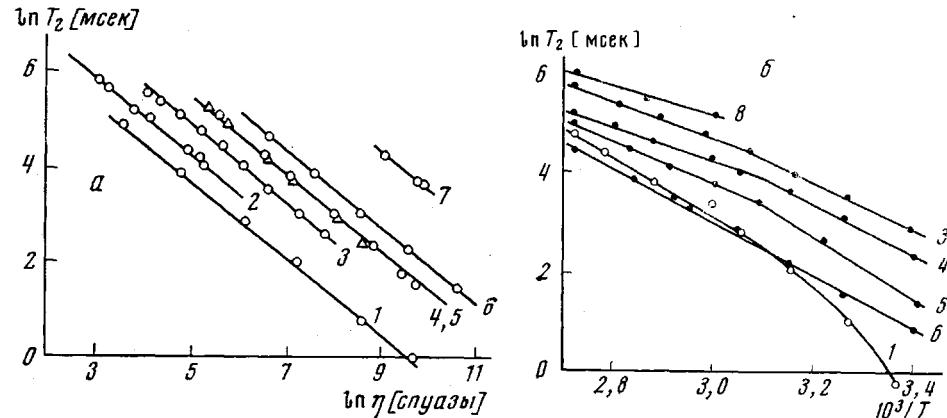


Рис. 1. Зависимость T_2 от вязкости (а) и температуры (б) для ЭД-5 (1), ПЭГ-600 (2), ПДГА-2 (3), ПДИ (4), ПДГА-1 (5), ПДИ-ЗА (6), ПЭГ-20 000 (7)

Результаты исследования зависимости T_2 от температуры (рис. 1, б) показали, что она в достаточно узком интервале температур может быть выражена экспонентой

$$T_2 = T_{20} e^{-E/RT}, \quad (2)$$

где E , имеющая размерность энергии, согласно теории ядерной релаксации в жидкостях [8] характеризует тепловые колебания системы.

В то же время зависимость вязкости от температуры можно представить в виде

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{Y/RT}, \quad (3)$$

где Y — теплота активации вязкого течения.

Подставляя выражение (3) в уравнение (1) и сравнивая результат с соотношением (2), найдем

$$Y = \frac{E}{B} = \frac{E}{0,8} \quad (4)$$

Таким образом, представляется возможность определения теплоты активации вязкого течения полимеров по температурной зависимости ядерной спин-спиновой релаксации.

Полученные из зависимостей $T_2=f(t)$ и $\eta=f(t)$ значения величин Y приведены в табл. 1, из которой видно, что результаты обоих методов близки, а некоторая разница обусловлена погрешностью измерений.

Тот факт, что $B \neq 1$, можно объяснить относительно широким распределением времен корреляции, наблюдающимся в полимерах [2, 9].

Экспериментальное исследование зависимости T_2 от молекулярного веса ПЭГ (рис. 2) показало, что она может быть выражена уравнением

$$\ln T_2 = C - D \ln M \quad (5)$$

Причем, начиная с какого-то «критического» значения M , коэффициенты C и D резко меняются. При переходе к большим молекулярным весам,

начиная с $M=4000$, коэффициент D в 2,9 раза возрастает, а коэффициент C в 1,7 раза уменьшается. Интересно отметить, что разность логарифмов ($\ln_{95^\circ} - \ln T_2^{70^\circ}$) не зависит от молекулярного веса, а значит и энергия E не должна зависеть от M . Полученный сложный характер зависимости $T_2=f(M)$ можно объяснить двумя типами молекулярных движений в полимерах. Недавно было показано, например, что раствор ПЭГ ($M=3 \cdot 10^4$) в растворителе, свободном от резонирующих ядер (D_2O) в отличие от раствора мономера, имеет два типа молекулярных движений с временами

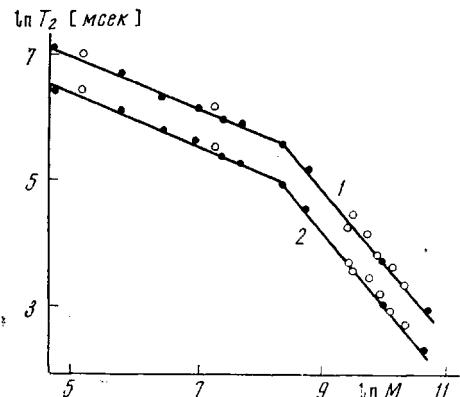


Рис. 2

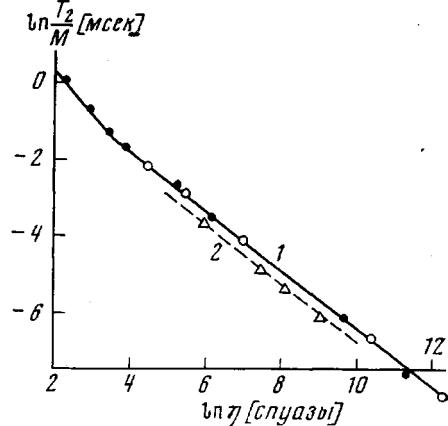


Рис. 3

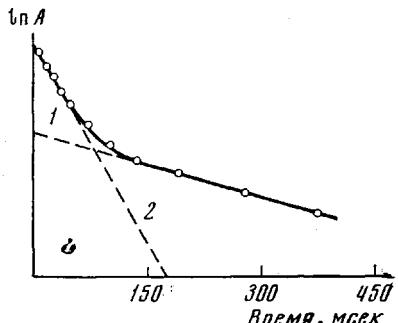


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость T_2 от молекулярного веса ПЭГ при 95° (1) и 70° (2). Светлые точки — смеси монофракций ПЭГ

Рис. 3. Зависимость T_2 при 95° от молекулярного веса и вязкости ПЭГ (1) и ПДИ (2). Светлые точки — измерения T_2 и η проводили при $T \neq 95^\circ$

Рис. 4. Характер затухания вектора поперечной ядерной намагниченности для смеси ПЭГ с $M=106$ (47 вес.%) и $4 \cdot 10^4$ (53 вес.%) при 70° : 1 — T_2 макс; 2 — T_2 мин

корреляции, отличающимися на четыре порядка [10]. По-видимому, при M , меньших критического, основной вклад в релаксацию дает быстрый процесс, а при больших — медленный.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о возможности определения молекулярного веса при известной зависимости $T_2=f(M)$ методом спинового эха.

Однако следует отметить, что нахождение зависимости $T_2=f(M)$ сопряжено с большими экспериментальными трудностями, которые резко ограничивают возможности метода.

Чтобы обойти эти трудности, мы попытались связать время релаксации с молекулярным весом и вязкостью системы одним уравнением. Полученную зависимость $T_2=f(M, \eta)$ для ПЭГ при 95° (рис. 3) можно выразить уравнением прямой

$$\ln \frac{T_2}{M} = f - K \ln \eta, \quad (6)$$

где f и K — постоянные коэффициенты.

Расчеты показывают, что коэффициент K в пределах погрешности эксперимента равен коэффициенту B из выражения (1). Это свидетельствует о том, что зависимость (6) в интервале молекулярных весов, по крайней мере от 1500 до $4 \cdot 10^4$, не зависит от температуры. Действительно, светлые точки рис. 3, относящиеся к температурам измерения T_2 и η , отличным от 95° , хорошо укладываются на кривой.

Относительно способа нахождения зависимости $T_2=f(M, \eta)$ для какого-либо конкретного полимергомологического ряда можно сказать, что,

Таблица 1

Значения теплот активации вязкого течения некоторых полимеров, определенные методом ЯМР и по температурной зависимости вязкости

Полимер	У (ккал/моль) по данным		Полимер	У (ккал/моль) по данным	
	вязкости	ЯМР		вязкости	ЯМР
ПДИ	8,0	8,3	ПЭГ-1000	7,4	6,8
ПДИ-ЗА	13,5	13,3	ПЭГ-1500	7,3	7,3
ПДГА-1	10,2	10,4	ПЭГ-2000	7,9	7,9
ПДГА-2	10,2	9,9	ПЭГ-4000	7,1	8,0
ЭД-5	15,2	14,9	ПЭГ-6000	7,6	7,6
ПЭГ-300	—	7,8	ПЭГ-20000	7,2	7,5
ПЭГ-600	8,4	6,9	ПЭГ-40000	8,8	7,6

Таблица 2

Значения времен ядерной спин-спиновой релаксации для смесей ПЭГ

$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-2}$	T_2 макс, мсек		T_2 мин, мсек	
		95°	70°	95°	70°
19,25	1,72	1660	1080	50	28
23,8	119	74	45	39	20
31,0	129	88	37	30	16
16,2	13,2	485	250	67	32

если справедливы утверждения о том, что коэффициент B в выражении $T_2=f(\eta)$ не зависит от типа полимера, а коэффициент K из выражения (6) равен коэффициенту B , то указанная зависимость может быть установлена при наличии лишь одного образца известного молекулярного веса. Найденная из этих соображений зависимость $T_2=f(M, \eta)$ для ПДИ ($M=4100$) представлена на рис. 3 пунктирной кривой.

Таким образом, процесс измерения молекулярного веса в случае, если зависимость $T_2=f(M)$ неизвестна, может быть сведен к измерению T_2 и η системы. Необходимо лишь, чтобы обе эти величины измерялись при одной и той же температуре.

С целью выяснения возможности оценки МВР методом спинового эха были исследованы времена релаксации образцов, представляющих собой смесь различных фракций ПЭГ.

Выяснилось, что в этом случае характер затухания вектора поперечной ядерной намагниченности A , в противоположность затуханию, наблюдаемому в монофракциях, не следует экспоненциальному закону.

Из рис. 4 видно, что сначала процесс затухания вектора поперечной ядерной намагниченности смеси двух фракций ПЭГ молекулярных весов 106 и $4 \cdot 10^4$ протекает быстро, а затем постоянная времени затухания резко увеличивается. Расчеты показывают, что для смеси двух фракций, оги-

Бающая процесса затухания представляет собой сумму двух экспонент с постоянными затухания $T_{2\text{ мин}}$ и $T_{2\text{ макс}}$ (табл. 2). Сделав предположение о том, что $T_{2\text{ мин}}$ соответствует M_w , а $T_{2\text{ макс}} - M_n$, мы нанесли полученные результаты на график зависимости $T_2 = f(M)$ (рис. 2). Как видно из рис. 2, данные для смесей достаточно хорошо описываются зависимостью (5).

Таким образом, измеряя $T_{2\text{ мин}}$ и $T_{2\text{ макс}}$, можно оценивать величину отношения M_w/M_n образцов ПЭГ по формуле

$$M_w/M_n = e^{-1/D \ln \frac{T_{2\text{ макс}}}{T_{2\text{ мин}}}} \quad \text{при } M_n > 4000$$

В заключение отметим, что если все вышеприведенные закономерности окажутся справедливыми и для других полимеромологических рядов, то сделанные выводы могут получить широкое практическое применение, тем более, что измерение вязкости и времени релаксации не требует особого труда и времени.

Поступила в редакцию
12 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Stohrer, F. Noack, J. von Schütz, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 241, 937, 1970.
2. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., 8, 1542, 1966.
3. U. Kinzle, F. Noack, J. von Schütz, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 236, 129, 1970.
4. R. Kostfeld, K. Gofflloo, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 247, 801, 1971.
5. Б. В. Кузнецов, Е. А. Ашихмин, М. С. Федосеев, Г. Н. Марченко, Высокомолек. соед., Б13, 164, 1971.
6. D. W. McCall, D. C. Doyglass, E. W. Anderson, J. Polymer Sci., 59, 301, 1962.
7. Б. В. Кузнецов, Приборы и техника эксперимента, 1971, № 1, 157.
8. А. Абрагам, Ядерная индукция, Изд-во иностр. лит., 1963.
9. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1966.
10. G. Preising, F. Noack, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 247, 811, 1971.