

УДК 541.64:543.422.23

**ПРОТОННАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Ю. Я. Готлиб, М. И. Либшиц, В. А. Шевелев

Исследованы температурные зависимости времен протонной магнитной релаксации T_1 и T_2 при резонансной частоте 18,6 МГц для растворов фракций ($M=3 \cdot 10^4 - 1,7 \cdot 10^6$) ПММА в беспротонных растворителях при концентрации полимера 5–80 мол. %. Показано, что минимум на кривой температурной зависимости T_1 , наблюдаемый в растворах ПММА при концентрации полимера 5–30 %, обусловлен наложением двух существующих областей релаксации, вызванных движением основной цепи и собственным вращением α -метильных групп. Эффективная энергия активации для релаксационного процесса, времена корреляции которого определяют T_2 , увеличивается с понижением температуры от 4–5 до 8–10 ккал/моль. Время T_1 не зависит от M в исследованном интервале M . Время T_2 , начиная с концентрации полимера 10 %, зависит от M при высоких температурах тем сильнее, чем больше концентрация, а при понижении температуры зависимость от M исчезает. Высказано предположение, что увеличение эффективной энергии активации для T_2 и ослабление зависимости T_2 от M с понижением температуры вызваны усилением межцепочечного взаимодействия. Ядерный межмолекулярный вклад для больших концентраций полимера составляет ~20 % от полного вклада, т. е. релаксация обусловлена в основном внутримолекулярными ядерными взаимодействиями. Молекулярная подвижность уменьшается с ростом вязкости и ухудшением термодинамического качества растворителя. Влияние свойств растворителя на T_2 сильнее, чем на T_1 .

Ранее были исследованы закономерности протонной магнитной релаксации концентрированных растворов ПС в беспротонных растворителях в широком интервале температур [1]. Было показано, что протонная магнитная релаксация в концентрированных растворах ПС характеризуется значительным ядерным межмолекулярным вкладом. Можно полагать, что большое значение ядерного межмолекулярного вклада в релаксацию ПС обусловлено взаимодействием фенильных колец.

В настоящей работе исследованы температурные зависимости времен спин-решеточной T_1 и спин-спиновой релаксации T_2 в концентрированных растворах ПММА, для которого можно ожидать малую величину ядерного межмолекулярного вклада, поскольку для низкомолекулярных жидкостей, содержащих метильные группы, он невелик и, например, для ацетона составляет ~25 % от полного вклада в протонную релаксацию [2].

Для оценки вклада в магнитную релаксацию протонов α -метильной группы был исследован полиметил- α -хлоракрилат (ПМХА), в котором группа CH_3 в α -положении замещена на атом хлора.

ПММА, полученный методом радикальной полимеризации, разделяли на фракции из 2 %-ного раствора в бензole. В качестве осадителя использовали метанол. Средневязкостные молекулярные веса исследованных фракций составляли $1,7 \cdot 10^6$ (ПММА-1); $7,5 \cdot 10^5$ (ПММА-2); $2,5 \cdot 10^5$ (ПММА-3); $7 \cdot 10^4$ (ПММА-4) и $3 \cdot 10^4$ (ПММА-5). Использовали беспротонные растворители хлороформ-D (CDCl_3), толуол- D_8 ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$) и CCl_4 . Свойства растворителей, методика приготовления растворов и способы опре-

деления времен магнитной релаксации описаны ранее [1]. При концентрации ПММА выше 50% (здесь и далее концентрации выражены в мольных процентах) время T_1 определяли «нуль»-методом и вводили поправку на неоднородность магнитного поля катушки датчика.

В интервале концентраций 5–40% в растворах ПММА восстановление продольной и спад поперечной намагниченности протекает по неэкспоненциальному закону, что следует ожидать для системы химически и динамически неэквивалентных протонов цепи, α -метильной группы и эфирной метильной группы [3]. С увеличением концентрации и понижением температуры увеличивается эффективность спин-диффузационного обмена и неэкспоненциальность в восстановлении продольной намагниченности становится менее выраженной.

На рис. 1 представлены зависимости T_1 и T_2 от обратной температуры для ПММА-3 в CDCl_3 . Аналогичный вид имеют зависимости для ПММА других молекулярных весов. Кривые зависимости T_1 от температуры для растворов с концентрацией 5–30% имеют одну область минимума. Низкотемпературная ветвь кривой характеризуется меньшим наклоном, чем высокотемпературная, т. е. наблюдается отклонение от симметричной формы кривой, ожидаемой для системы с единственным временем корреляции τ_c [4] (рис. 1, кривая 8), которое описывается соотношением

$$\tau_c = \tau_{c0} e^{U/kT}, \quad (1)$$

где энергия активации U и предэкспоненциальный фактор τ_{c0} не зависят от температуры. $\lg T_2$ при малых концентрациях (5 и 10%) линейно зависит от обратной температуры, что следует ожидать для системы, в которой время корреляции, контролирующее спин-спиновую релаксацию, описывается соотношением (1). При концентрации 20% и выше эффективная энергия активации для релаксационного процесса, времени корреляции которого определяют T_2 , равная $-\partial(\ln T_2)/\partial(1/kT)$, возрастает с понижением температуры от 4–5 до ~8–10 ккал/моль. С повышением концентрации изменение величины эффективной энергии активации для T_2 при понижении температуры становится более выраженным и наблюдается при более высоких температурах. Следует отметить, что в концентрированных растворах полимеров, например цолибутилметакрилата (ПБМА) в толуоле [5], наблюдается увеличение температурного коэффициента времени диэлектрической релаксации τ_d при понижении температуры, что особенно отчетливо проявляется при повышении концентрации. Увеличение температурного коэффициента τ_d с понижением температуры и при увеличении концентрации в работе [5] связывается с усилением межцепочного взаимодействия.

Форма минимума температурной зависимости T_1 может быть обусловлена наложением двух областей релаксации, вызванных движением основной цепи и вращением α -метильных групп вокруг связей С–С. Минимум кривой температурной зависимости T_1 последнего процесса в блочном ПММА находится в области 0– -20° [6] (рис. 1, кривая 7). Мы не рассматриваем здесь собственное вращение эфирной метильной группы, поскольку минимум T_1 для этого движения в блочном ПММА лежит в области -200° [6]. Две раздельные области релаксации сохраняются в ПММА, пластифицированном толуолом- D_8 до концентрации полимера 60% (рис. 1, кривая 5). Температурное положение области релаксации, связанной с движением основной цепи, обнаруживает сильную зависимость от содержания растворителя и с разбавлением раствора смещается в сторону низких температур. На низкотемпературный процесс вращения α -метильных групп введение растворителя практически не оказывает влияния, по крайней мере до концентрации, когда начинается перекрывание двух областей релаксации. При концентрации 30% два процесса перекрываются полностью, и разность величины $(T_1)^{-1}$ в минимуме для раствора концентрации 30% и соответствующей величины для вращения α -метильной группы $(T_{1\min}^{(\alpha)})^{-1}$ оказывает-

ся равной значению $(T_{1\text{ММА}})^{-1}$ для сегментального процесса в блоке $(T_{1\text{ММА}}^{(c)})^{-1}$: $(T_{1\text{ММА}})^{-1} - (T_{1\text{ММА}}^{(c)})^{-1} = (T_{1\text{ММА}}^{(c)})^{-1} = 20 \text{ сек}^{-1}$.

Таким образом, наблюдаемый в растворе ПММА процесс при концентрации 30% и ниже представляет собой наложение двух рассмотренных

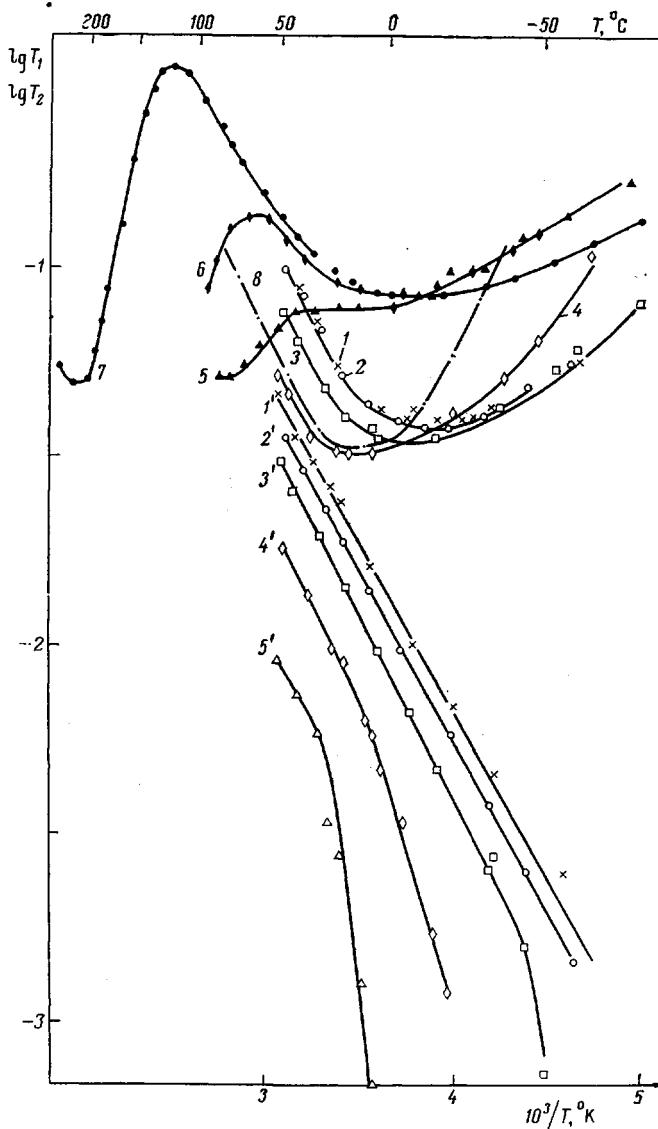


Рис. 1. Зависимость $\lg T_1$ (1—7) и $\lg T_2$ (1'—5') от обратной температуры для растворов ПММА-3 в CDCl_3 при концентрациях 5 (1, 1'), 10 (2, 2'), 20 (3, 3'), 30 (4, 4'), 40 (5') и в $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ при концентрации 60 (5) и 80 мол. % (6) и блочного ПММА (7). Кривая 8 построена по формуле Бломбергена — Пурселла — Паунда [4]

выше сосуществующих областей релаксации. Полагая, что разбавление слабо влияет на процесс вращения α -метильных групп, т. е. зависимость T_1 от температуры в растворе такая же, как в блочном ПММА, с помощью соотношения

$$(T_1^c)^{-1} = (T_1)^{-1} - (T_1^{(\alpha)})^{-1}$$

выделим зависимость времени спин-решеточной релаксации от температуры для движения основной цепи ($T_1^{(c)}$). Зависимость $\lg T_1^{(c)}$ от обратной температуры, определенная указанным способом (рис. 2, кривые 1, 2), имеет минимум несимметричной формы. Следовательно, движение метиль-

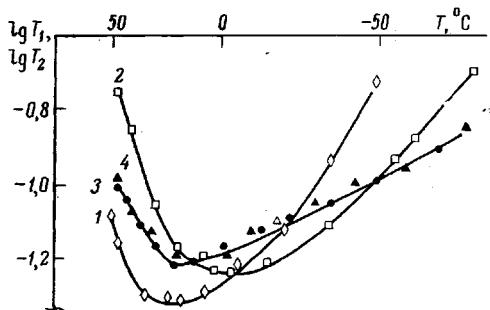


Рис. 2

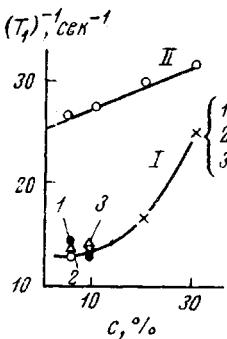


Рис. 3

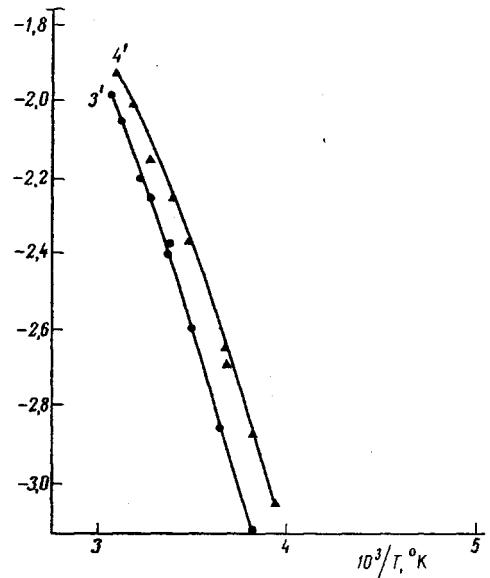


Рис. 2

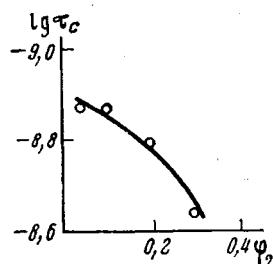


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость $\lg T_1^{(c)}$ (1, 2) $\lg T_1$ (3, 4) и $\lg T_2$ (3', 4') от обратной температуры для растворов ПММА (1, 2) и ПМХА (3, 3', 4, 4') в CDCl_3 с концентрациями 30 (1), 20 (2, 4, 4') и 25 мол.-% (3, 3')

Рис. 3. Зависимость $(T_1)^{-1}$ при 40° от концентрации ПММА-5 (1), ПММА-3 (2) и ПММА-1 (3) в CDCl_3 (I) и $(T_{1\min})^{-1}$ для растворов ПММА в CDCl_3 от концентрации (II)

Рис. 4. Зависимость $\lg \tau_c$ от объемной доли ПММА в CDCl_3 . Точки — экспериментальные данные, кривая построена на основе соотношения (3)

ных групп не является единственной причиной несимметричного вида кривой зависимости $\lg T_1 = f(1/T^\circ, K)$ в ПММА.

С целью экспериментального определения вклада протонов α -метильной группы в магнитную релаксацию была исследована температурная зависимость T_1 для ПМХА (рис. 2, кривые 3, 4). Значение $(T_{1\min})^{-1}$ для растворов ПМХА в CDCl_3 значительно меньше, чем для ПММА, и приблизительно равно значению $(T_{1\min}^{(c)})^{-1}$ для ПММА при тех же концентрациях. Это является еще одним подтверждением того, что наблюдаемая в умеренно концентрированном растворе ПММА область релаксации может рассматриваться

как наложение двух указанных выше областей. Из полученных данных следует, что кривая зависимости $\lg T_1 = f(1/T, ^\circ\text{K})$ для ПМХА в растворе имеет несимметричный вид, что подтверждает сделанный выше вывод о несимметричности формы кривой $\lg T_1 = f(1/T, ^\circ\text{K})$ для движения основной цепи в ПММА.

В работе [1] для объяснения сложной формы минимума кривой зависимости $\lg T_1 = f(1/T, ^\circ\text{K})$ в концентрированных растворах ПС было сделано предположение о том, что с понижением температуры значительно увеличивается ядерный межмолекулярный вклад в магнитную релаксацию. Однако для ПММА, как будет показано ниже, ядерный межмолекулярный вклад мал и для концентрации 30% и выше составляет $\sim 20\%$ от полного вклада. Поэтому несимметричная форма зависимости $\lg T_1 = f(1/T, ^\circ\text{K})$ в ПММА не может быть объяснена только возрастанием ядерных межмолекулярных взаимодействий.

Следует отметить, что в растворах ПБМА в толуоле для концентраций, близких к исследованным в настоящей работе, при изучении диэлектрических потерь в зависимости от частоты и температуры наблюдали максимум потерь симметричной формы [5]. Возможно, диэлектрическая и магнитная релаксация в концентрированных растворах полимеров контролируется разными типами движений и имеют релаксационные спектры различной формы. Ранее несимметричная форма зависимости $\lg T_1 = f(1/T, ^\circ\text{K})$ для полимеров наблюдалась только в блочном состоянии [7].

Энергия активации при концентрации 10%, когда влиянием спектра еще можно пренебречь, определенная для высокотемпературной ветви T_1 , с помощью известного соотношения Бломбергена – Пурселла – Паунда [4], для ПММА составляет $5,2 \pm 0,4$ ккал/моль, а для ПХМА $4,3 \pm 0,4$ ккал/моль. Величина T_1 в ПМХА имеет меньший температурный коэффициент несмотря на то, что молекула ПМХА в кинетическом отношении более жесткая. Так, при концентрации 20% минимум T_1 в ПМХА на $20 - 30^\circ$ выше и T_2 для ПМХА при равных температурах и концентрациях много меньше, чем для ПММА.

Зависимость T_1 и T_2 от молекулярного веса и концентрации. Величина $(T_1)^{-1}$ увеличивается с ростом концентрации (рис. 3, кривая I) при содержании полимера в растворе более 10%; для растворов 5- и 10%-ной концентрации значения T_1 совпадают с точностью до погрешности измерений. В исследованном интервале молекулярных весов при всех изученных концентрациях T_1 не зависит от M .

Известно, что многие кинетические свойства низкомолекулярных жидкостей и стекол [8–10], а также полимеров [11] могут быть описаны с помощью теории свободного объема. В работе [12] показано, что экспериментальная зависимость времени дипольно-сегментальных потерь τ_d от объемной доли полимера φ_2 в концентрированных растворах хорошо совпадает с зависимостью, полученной на основе теории свободного объема

$$\ln \frac{\tau_d}{\tau_0} = \frac{B^* \beta^* \varphi_2}{f_1 (f_1 - \beta^* \varphi_2)}, \quad (2)$$

где τ_0 – время, экстраполированное к бесконечному разбавлению; f_1 – доля свободного объема растворителя; B^* и β^* – экспериментально определяемые параметры [12]. Полагая, что соотношение (2) справедливо и для времени корреляции τ_c , определяющего величину T_1 , найдем величины f_1/B^* и f_1/β^* из уравнения

$$\frac{1}{\lg(\tau_c/\tau_0)} = \frac{2,3f_1^2}{B^*\beta^*} \frac{1}{\varphi_2} - \frac{2,3f_1}{B^*} \quad (3)$$

Используя значение $f_1=0,3$, характерное для низкомолекулярных жидкостей [9], получим значения $B^*=1$ и $\beta^*=0,2$, близкие к соответствующим величинам, определенным для концентрационной зависимости τ_d

в полимерных растворах [12]. На рис. 4 показаны экспериментальные значения τ_c (точки) и кривая, полученная на основе соотношения (3).

Зависимость температуры минимума T_1 в растворе (T_p , °К) от мольной доли ПММА x_2 , построенная в координатах $\frac{1}{T_p}$, °К — x_2 (рис. 5), имеет вид, аналогичный концентрационной зависимости температуры максимума ди-

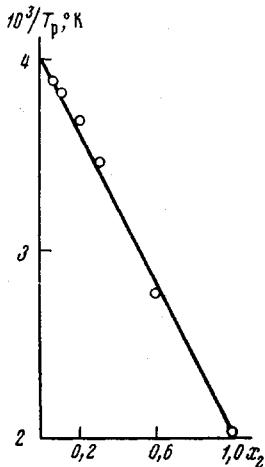


Рис. 5

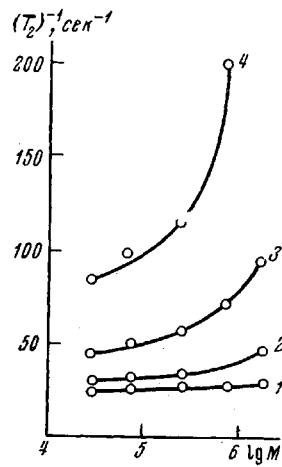


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость обратной величины температуры в минимуме T_1 от мольной доли ПММА в CDCl_3 ,

Рис. 6. Зависимость $(T_2)^{-1}$ от $\lg M$ для ПММА в CDCl_3 при концентрациях 10 (1), 20 (2), 30 (3) и 40 мол. % (4) при 50°

электрических потерь для растворов ПБМА [5], и может быть представлена в виде соотношения

$$\frac{1}{T_p} = \left(\frac{1}{T_n} - \frac{1}{T_0} \right) x_2 + \frac{1}{T_0},$$

где T_n и T_0 — значения температуры в минимуме T_1 для ПММА в блочном состоянии и при экстраполяции к бесконечному разбавлению соответственно.

Для определения соотношения вкладов в $(T_1)^{-1}$ внутри- и межмолекулярных ядерных взаимодействий получена зависимость $(T_{1\min})^{-1}$ от концентрации (рис. 3, кривая II). Экстраполяция к бесконечному разбавлению дает значение внутримолекулярного вклада ($T_{1\min}^{-1}$ для изолированной макромолекулы). Значение межмолекулярного вклада определяется, как превышение обратной величины $T_{1\min}$ по сравнению с подобной величиной, полученной экстраполяцией к бесконечному разбавлению. Межмолекулярный вклад, включающий в себя как взаимодействия протонов разных макромолекул, так и дополнительный вклад протон-протонных взаимодействий внутри макромолекулы, появляющийся при увеличении концентрации, составляет величину ~20% от полного вклада для концентрации ПММА в растворе 30% и выше. Таким образом, ядерный межмолекулярный вклад в ПММА намного меньше, чем в ПС, где он составляет ~50% [1].

Зависимость T_2 от молекулярного веса и концентрации ПММА (рис. 6) обнаруживает те же общие черты, что и в ПС. В области температур, выше минимума T_1 , при концентрации 10% $(T_2)^{-1}$ слабо зависит от $\lg M$, при больших концентрациях зависимость $(T_2)^{-1}$ от $\lg M$ усиливается и отклоняется от линейной тем сильнее, чем большее концентрация. С понижением температуры зависимость T_2 от молекулярного веса ослабляется

(рис. 7) и в области изменения наклона, T_2 кривые для различных M сливаются. По-видимому, при высоких температурах флюктуационная сетка зацеплений достаточно редка и на ее свойства влияет молекулярный вес полимерной цепочки, а при понижении температуры образование густой флюктуационной сетки контактов препятствует проявлению индивидуальных свойств макромолекул, определяющихся ее молекулярным весом.

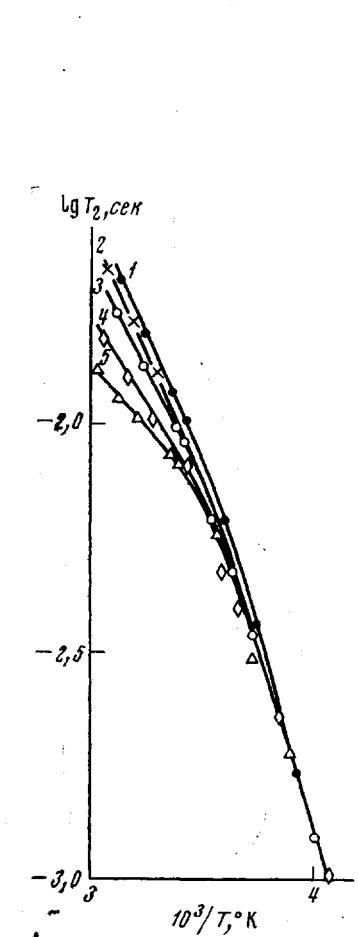


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость $\lg T_2$ от обратной температуры для растворов ПММА-5 (1), ПММА-4 (2), ПММА-3 (3), ПММА-2 (4) и ПММА-1 (5) в CDCl_3 при концентрации полимера 30 мол. %

Рис. 8. Зависимость $\lg T_1$ (1-3) и $\lg T_2$ (1'-3') от обратной температуры для растворов ПММА-3 концентрации 0,3 г/мл в CDCl_3 (1, 1'), $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ (2, 2') и в CCl_4 (3, 3')

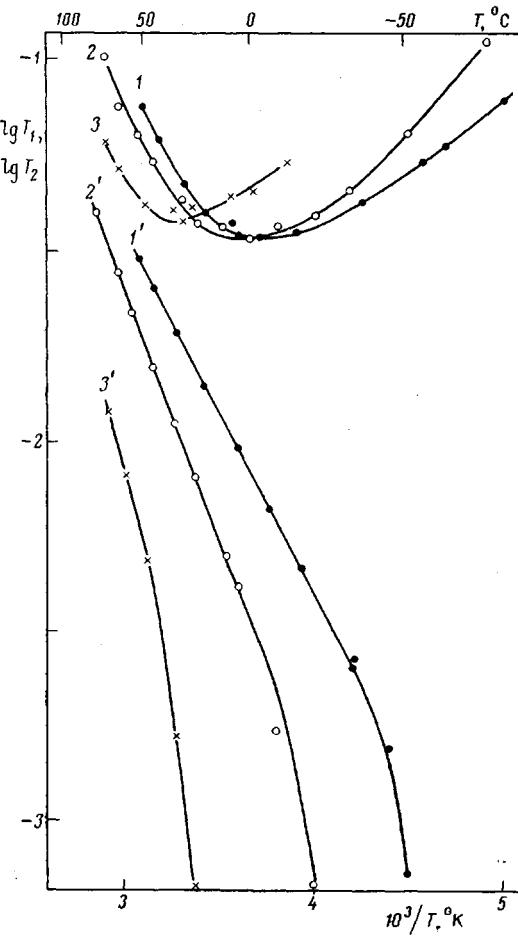


Рис. 8

Влияние свойств растворителя на T_1 и T_2 . На рис. 8 представлены зависимости T_1 и T_2 от обратной температуры для различных растворителей при концентрации 0,3 г полимера на 1 мл растворителя (в CDCl_3 , эта концентрация соответствует мольной концентрации ПММА 20%). Аналогичная картина сохраняется для всех исследованных растворов с концентрацией 0,06–0,5 г/мл. Толуол и хлороформ имеют близкие значения вязкости [13]: $\eta=0,63$ и $0,60 \text{ cP} \cdot \text{as}$ при 15° и $0,42$ и $0,41 \text{ cP} \cdot \text{as}$ при 50° соответственно. Хлороформ несколько отличается от толуола по термодинамическому качеству для ПММА: константа a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка при 20° [14] для хлороформа равна 0,8, а для толуола – 0,7. Этим растворителям отвечают также различные температуры помутнения растворов ПММА: -50° в CDCl_3 и -38° в $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ при концентрации по-

лимера 5–10 %. Вязкость CCl_4 при 50° равна 0,66 *спуаз* [13]; θ – точка для раствора ПММА в CCl_4 отмечена при 27° [14]. При одновременном увеличении вязкости и ухудшении термодинамического качества растворителя T_1 (при температурах выше максимума) и T_2 уменьшаются, причем T_2 зависит от свойств растворителя сильнее, чем T_1 . Известно [1, 15], что времена магнитной релаксации в растворах полимеров при условии $\omega t \ll 1$ (при этом T_1 и T_2 обратно пропорциональны t) зависят от вязкости растворителя не сильнее, чем η^{-1} . Поэтому можно выделить влияние тер-

**Влияние термодинамического качества растворителя на величину $T_1\eta$ и $T_2\eta$ для растворов ПММА-3
(Концентрация 0,14 г./м.л., 50°)**

Раствори- тели	a при 20°	θ°	$T_1\eta$,	$T_2\eta$,
			сек. спуазы	
CDCl_3	0,8	—	0,043	0,015
$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	0,7	—	0,041	0,013
CCl_4	—	27	0,036	0,007

модинамического качества растворителя, сопоставляя изменение величин $T_1\eta$ и $T_2\eta$ с изменением качества растворителя (таблица).

Уменьшение величин $T_1\eta$ и $T_2\eta$ для ПММА в CCl_4 по сравнению с подобной величиной для ПММА в CDCl_3 и $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ обусловлено тем, что CCl_4 является более плохим растворителем для ПММА. Таким образом, с ухудшением термодинамического качества растворителя в растворах ПММА, так же как и в растворах ПС [1] молекулярная подвижность уменьшается.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. Я. Готлиб, М. И. Лифшиц, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., A17, 1360, 1975.
- G. Bonera, A. Rigamonti, J. Chem. Phys., 42, 171, 1965.
- M. Nagai, A. Nishioka, Rep. Progr. Polymer Phys. Japan, 12, 383 (1969).
- N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev., 73, 679, 1948.
- Д. М. Миркамилов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., A11, 1017, 1969.
- J. G. Powles, B. I. Hunt, D. J. H. Sandiford, Polymer, 5, 505, 1964; Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., A10, 617, 1968.
- G. Allen, T. M. Connor, Colloque Ampère, 1962, 215.
- Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей (собрание трудов), Изд-во АН СССР, 1959, т. 3.
- A. Doolittle, J. Appl. Phys., 22, 1031, 1471, 1951; 23, 236, 418, 1952.
- M. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys., 31, 1164, 1959; 52, 3038, 1970.
- Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
- В. П. Будтоев, А. М. Лобанов, Высокомолек. соед., A16, 622, 1974.
- А. Вайсбергер, Э. Прокшайэр, Дж. Риддик, Э. Тулс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
- J. Bandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, N.Y., 1966.
- J. E. Anderson, K.-J. Liu, R. Ullman, Disc. Faraday Soc., 49, 257, 1970.