

УДК 541.64:543.422.23

**ВЛИЯНИЕ СЕТКИ ХИМИЧЕСКИХ СПИВОК
НА СПИН-СПИНОВУЮ РЕЛАКСАЦИЮ
В СПИТЫХ НАБУХШИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ**

***Ю. Я. Готлиб, М. И. Лифшиц, В. А. Шевелев,
И. С. Лишанский, И. В. Баланина***

В спитых набухших полимерных системах обнаружено появление плато на зависимостях времени спин-спиновой релаксации T_2 от температуры, что объяснено неполным усреднением ядерных магнитных диполь-дипольных взаимодействий при анизотропном движении участков цепей между узлами полимерной сетки. На простой модели отрезка цепи с фиксированными концами получена теоретическая зависимость времени T_2 в области плато от длины и равновесной жесткости отрезка цепи. Результаты теории находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными как по зависимости T_2 от числа спивок, так и по абсолютным значениям T_2 в области плато.

В работе [1] авторами были обнаружены существенные отличия закономерностей спин-спиновой релаксации в спитых набухших полистиролах (СПС) и в концентрированных растворах неспитого ПС. В настоящей работе для подтверждения связи обнаруженных отличий с сеточной структурой дополнительно исследована спин-спиновая релаксация в спитых набухших ПММА и ПЭО и дана теоретическая интерпретация наблюденных закономерностей.

Спитеый ПММА (СПММА) – промышленный продукт марки МД-05. Спитеый ПЭО (СПЭО) – продукт поликонденсации полиэтиленгликоля заданной молекулярной массы (2000 и 6000) с пиromеллитовым диангидридом, по карбоксильным группам которого осуществлена спивка посредством реакции с изопропилатом алюминия. Содержание спивающего агента соответственно 2,2 (СПЭО-1) и 0,7 (СПЭО-2) мол.%. Спитеые полимеры набухали в толуоле- D_8 (степень замещения изотопом 98%) до заданной концентрации в интервале 30–60 мол.% полимера. Время спин-спиновой релаксации измеряли методом спинового эха при частоте протонного резонанса 18,6 $M\gamma$.

Зависимость времени спин-спиновой релаксации от обратной температуры для СПЭО и СПММА представлена на рис. 1. Обе системы обнаруживают то же характерное поведение, что и СПС – область плато на зависимости T_2 от обратной температуры, резкое снижение T_2 в области плато с увеличением густоты сетки, независимость T_2 в этой области от содержания низкомолекулярного компонента в системе.

Область плато обнаруживается при повышении температуры, т. е. в условиях «размораживания» движений (уменьшение времен корреляции τ_c), причем для времен корреляции типов движений, реализующихся в данном интервале температур (назовем их «мелкомасштабными»), справедливо соотношение $\tau_c \ll T_2$. Такими типами движений могут являться движения сегментов участка цепи между узлами сетки или другие движения, совместимые с наличием неразрушающихся узлов сетки. В этих условиях появление плато на зависимости T_2 от температуры возможно только в случае,

когда указанные движения анизотропны и не в состоянии усреднить до нуля ядерные магнитные диполь-дипольные взаимодействия. Другие же типы движений, способные полностью (или в большой мере) усреднить оставшуюся часть диполь-дипольных взаимодействий, либо «заморожены», т. е. для них $\tau_c'' \gg T_2$, либо не реализуются в сеточных системах вовсе, но существуют в концентрированных растворах полимеров [2].

Условие $\tau_c'' \gg T_2$ для исследуемых систем означает, что $\tau_c'' \gg 10^{-3}$ сек. Если в полимерных сетках и существуют движения с такими временами корреляции, то они могут быть связаны с крупномасштабными движениями цепей, которые сопровождаются разрушением или проскальзыванием

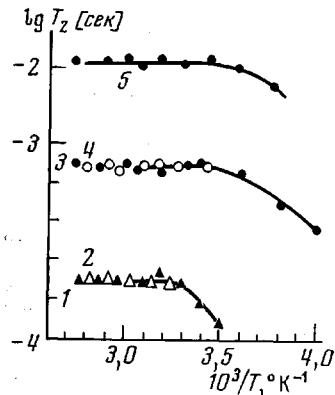


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости $lg T_2$ от обратной температуры для сшитых полимеров, набухших в толуоле-Д₈, при $[\text{СИММА}] = 40$ (1) и 30 мол. % (2); $[\text{СПЭО-1}] = 60$ (3) и 50 мол. % (4); $[\text{СПЭО-2}] = 50$ мол. % (5)

Рис. 2. Схема отрезка цепи с фиксированными концами в системе сферических координат

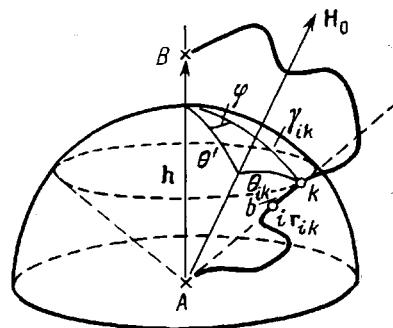


Рис. 2

узлов и распространяются на большие области трехмерной структуры полимера. По-видимому, подобные механизмы способны проявляться в вязкоупругих свойствах, например, обуславливают области плато на зависимостях податливости от времени [3].

Тот факт, что анизотропное мелкомасштабное движение со временем корреляции τ_c'' не усредняет полностью ядерное диполь-дипольное взаимодействие, может быть выражен простым соотношением [4] для ширины линии δH , справедливым в исследуемом интервале температур

$$(\delta H)^2 = (\Delta H)^2 + \{(\Delta H)_0^2 - (\Delta H)^2\} \operatorname{arctg} \alpha \gamma \delta H \tau_c'', \quad (1)$$

где $(\Delta H)_0^2$ — второй момент жесткой решетки, $(\Delta H)^2$ — не усредняемая анизотропным движением часть второго момента, γ — гиромагнитное отношение, α — множитель порядка единицы, учитывающий форму линии. При $\tau_c'' \ll 1/\gamma \delta H$ (или $\tau_c'' \ll T_2$) δH (или T_2) определяется неусредняемой частью второго момента и не зависит от температуры.

Параметры $(\Delta H)^2$, δH или T_2 в области плато могут быть связаны с параметрами сеточной структуры (длиной участка цепи между узлами сетки). Рассмотрим сначала простую модель (рис. 2) отрезка цепи, концы которого (A и B) фиксированы в лабораторной системе координат. В цепочку включены попарно взаимодействующие спины i и k с постоянной длиной межъядерного вектора r_{ik} . Положим, что направление элемента цепи b и r_{ik} совпадают. θ_{ik} — угол между направлением постоянного поля H_0 и межъядерным вектором, θ' — угол между полем H_0 и вектором h , соединяющим концы отрезка цепи; γ_{ik} — угол между h и r_{ik} . Положим, что движение цепочки соответствует мелкомасштабному движению с временем

корреляции τ_c'' . Это движение пространственно анизотропно, поскольку элемент цепи и \mathbf{r}_{ik} будут обладать преимущественным направлением ориентации вдоль фиксированного вектора \mathbf{h} [5, 6].

В реальной набухшей или сухой полимерной сетке узлы, конечно, не являются жестко фиксированными, а флуктуируют около своих средних положений [7, 8]. Однако средняя равновесная проекция каждого отрезка цепи в сетке уже не равна нулю, а распределение вектора длины для каждой цепи является анизотропным. Эта анизотропия может быть снята только при разрыве или скольжении узлов, что связывается в нашем рассмотрении с временами $\tau_c'' \gg T_2$. Таким образом, используемое приближение пренебрегает лишь флуктуациями в анизотропном распределении векторов цепей и учитывает эту анизотропию в среднем.

Неусредненная анизотропная мелкомасштабная движением часть второго момента, согласно [4, 9], равна

$$(\Delta H)^2 = \frac{3}{4} I(I+1) \gamma^2 \hbar^2 \frac{(3 \overline{\cos^2 \theta_{ik}} - 1)^2}{r^6} \quad (2)$$

Здесь $I=1/2$ – спиновое число для протона, а \hbar – постоянная Планка, деленная на 2π . Известно [5, 9], что для учета движения нужно сначала усреднить величину $(3 \cos^2 \theta_{ik} - 1)$ по движению отрезка цепи, чтобы получить второй момент, соответствующий данной ориентации вектора \mathbf{h} , относительно которого происходит движение, а затем усреднить полученную величину по разным ориентациям вектора \mathbf{h} относительно направления постоянного магнитного поля. При выполнении условия $\tau_c'' \ll T_2$ усреднение по движению не будет зависеть от детального механизма движения и заменяется на усреднение по конформациям цепочки. Кроме того, при движении звеньев цепи относительно оси цепи все значения азимутального угла φ равновероятны, и результат усреднения от угла φ зависит не будет

$$\overline{(3 \cos^2 \theta_{ik} - 1)} = \frac{1}{2} (3 \overline{\cos^2 \theta'} - 1) (3 \overline{\cos^2 \gamma_{ik}} - 1) \quad (3)$$

Пусть отрезок цепи между узлами состоит из z свободно-сочлененных жестких элементов – статистических сегментов длиной b . Если межъядерные векторы \mathbf{r}_{ik} направлены вдоль оси сегмента, можно для выполнения усреднения по конформациям цепочки воспользоваться результатами теории, развитой Куном и Грюном [5], для свободно-сочлененных цепей конечной длины (ланжевеновых цепей)

$$\overline{\cos^2 \gamma} = \left(1 - \frac{2h}{zb\beta} \right) = \frac{1}{3} + \frac{2}{5} \left(\frac{h}{zb} \right)^2 + \frac{24}{175} \left(\frac{h}{zb} \right)^4 + \dots, \quad (4)$$

где $\beta = L^{-1} \frac{h}{zb}$ – обратная функция Ланжевена. Считая, что длина цепи намного больше расстояния между концами ($h \ll zb$ – гауссово приближение) и что квадрат расстояния между концами цепи [7, 8, 10] в блочном полимере мало отличается от среднеквадратичного расстояния между концами для гауссовой цепочки в θ -растворителе ($\bar{h}^2 = z\bar{b}^2$), получаем

$$3 \overline{\cos^2 \gamma_{ik}} - 1 = \frac{6}{5} \cdot \frac{1}{z} \quad (5)$$

Заметим, что если межъядерный вектор был бы нормален к оси сегмента, то в этом случае, как легко показать

$$3 \overline{\cos^2 \gamma_{\perp}} - 1 = -\frac{1}{2} (3 \overline{\cos^2 \gamma_{\parallel}} - 1), \quad (6)$$

и результат отличался бы от выражения (5) только численным множителем. Для коротких (частая сшивка) или термодинамически жестких отрез-

ков цепей пользуются моделью персистентной цепи [11]. Среднее значение квадрата косинуса угла между направлением элемента цепи и молекулярной осью определено в теории оптической анизотропии для персистентной цепи [12, 13].

Согласно [13]

$$\frac{3}{2} \left(\cos^2 \gamma - \frac{1}{3} \right) = \frac{15x - 26 + (9x + 27) \exp(-x) - \exp(-3x)}{9x[x - 1 + \exp(-x)]} \psi(x), \quad (7)$$

где $\psi(x) = \frac{[x - 1 + \exp(-x)]^2}{\frac{5}{3}x^2 - \frac{52}{9}x + \frac{214}{27}(4+x)\exp(-x) + \frac{2}{27}\exp(-3x)}$, $x = L/a$

(L – контурная длина отрезка цепи, a – персистентная длина). Для достаточно гибких цепей ($L \gg a$) в пределе $x \rightarrow \infty$ формула (7) переходит в (5).

После усреднения по углу γ_{ik} выражение для остающейся части второго момента приводится к виду

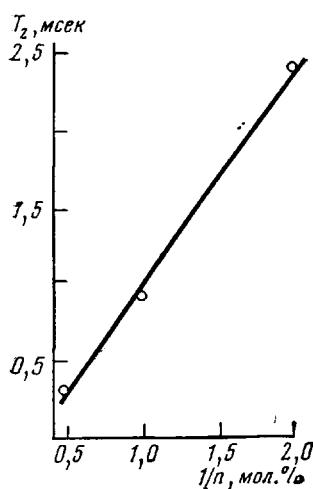


Рис. 3. Зависимость T_2 в области плато для СПС от величины, обратной содержанию спивающего агента

Таким образом, согласно теории неусредненная анизотропным движением отрезка цепи между узлами часть второго момента обратно пропорциональна квадрату числа статистических сегментов в этом отрезке цепи.

Связем $(\Delta H)^2$ с временем T_2 в области плато. Время поперечной релаксации строго может быть определено лишь для лоренцовой формы резонансной линии. С другой стороны,

для линии лоренцовой формы понятие второго момента не имеет смысла, так как соответствующий интеграл расходится.

В таком случае принято определять второй момент для лоренцовой линии с отсеченными на определенном уровне крыльями. Так, второй момент для линии указанной формы, обрезанной в точках, где интенсивность равна 2% от максимума, составляет [14].

$$(\Delta H)^2 \simeq \frac{11,2}{\gamma^2 T_2^2} \quad (10)$$

Тогда

$$T_2 \simeq \frac{5,6z}{\gamma [(\Delta H)_0^2]^{1/2}} \quad (11)$$

т. е. в области плато T_2 пропорционально числу статистических сегментов. Число статистических сегментов в свою очередь пропорционально длине участка цепи между узлами или обратно пропорционально мольно-

му содержанию спивок n . Таким образом, согласно формуле (11), T_2 в области плато должно быть пропорционально $1/n$, что подтверждается экспериментально (рис. 3).

Для конкретных спицых систем, зная значение $(\Delta H)_0^2$ и величину z , можно с помощью формулы (11) оценить ожидаемое значение T_2 в области плато. Число статистических сегментов в отрезке цепи между спивками $z=1/ns$, где s — число мономерных звеньев в статистическом сегменте (характеристика термодинамической жесткости цепочки). Для исследованных ПС и ПЭО значения $(\Delta H)_0^2$ равны 12 [15] и $\sim 20 \text{ гс}^2$ соответственно [16, 17]. Величины s , определенные по данным гидродинамических и оптических методов исследования, для ПС ≈ 8 , а для ПЭО — 2–3 [6, 18]. Ниже приведены значения T_2 , вычисленные по формуле (11) и измеренные экспериментально в области плато

Полимер	СПС-1 *	СПС-2	СПС-3	СПЭО-1	СПЭО-2
Содержание спицавшего агента, мол. %	2	1	0,5	2,2	0,7
$T_2^{\text{теор.}} \cdot 10^3, \text{ мсек}$	0,4	0,8	1,5	1,1	3,5
$T_2^{\text{эксп.}} \cdot 10^3, \text{ мсек}$	0,3	1,0	2,5	0,8	10,7

Видно, что значения $T_2^{\text{теор.}}$ по порядку величин соответствуют определенным экспериментально. Увеличение $T_2^{\text{эксп.}}$ по сравнению с $T_2^{\text{теор.}}$ при малом числе спивок можно интерпретировать как результат увеличения доли не связанных в сетку концов или целых макромолекул. Заметим, однако, что если межпротонный вектор преимущественно перпендикулярен оси сегмента, то значения $T_2^{\text{теор.}}$ будут в 2 раза больше.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. Я. Готлиб, Н. Н. Кузнецова, М. И. Лишиц, К. П. Папукова, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., **B16**, 796, 1974.
- Ю. Я. Готлиб, М. И. Лишиц, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., **A17**, 1360, 1975.
- Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
- Ч. Сликтер, Основы теории магнитного резонанса, «Мир», 1967.
- W. Kuhn, F. Grun, Kolloid-Z., **101**, 248, 1942.
- В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964.
- Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, Изд-во иностр. лит., 1952.
- М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
- J. H. Van Vleck, Phys. Rev., **74**, 1168, 1948.
- J. P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, J. Cloizaux, Makromolecules, **7**, 863, 1974; R. G. Kirste, W. A. Kruse, K. Ibel, Polymer, **16**, 120, 1975.
- G. Porod, Monatsh. Chem., **80**, 251, 1949.
- В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **4**, 994, 1962.
- Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., **6**, 389, 1964.
- J. G. Powles, Polymer, **1**, 219, 1960.
- A. Odajima, J. A. Sauer, A. E. Woodward, J. Polymer Sci., **57**, 107, 1962.
- R. Chujo, K. Aoki, S. Satoh, E. Nagai, J. Polymer Sci., **B1**, 501, 1963.
- A. Chiba, A. Hasegawa, K. Hikichi, J. Furuichi, J. Phys. Soc. Japan, **21**, 1777, 1966.
- J. Brandrup, E. Immergut, Polymer Handbook, N. Y., 1966.

* Образцы СПС охарактеризованы в работе [1].