

УДК 541.64:539.2:543.422.23

**КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ  
И ПРОТОННОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА  
В РАСПЛАВЕ**

***В. А. Шевелев, Г. П. Белов, М. П. Платонов, Е. Р. Ярда***

Проведено исследование закономерностей релаксации продольной и поперечной протонной намагниченности в расплавах ПЭ. Обнаружено, что поперечная релаксация неэкспоненциальна, причем среднее время релаксации  $\langle T_2 \rangle$  зависит от молекулярной массы, полидисперсности и короткоцепной разветвленности. Найдены эмпирические соотношения между  $\langle T_2 \rangle$  и  $M_n$  для линейного ПЭ и установлен рост  $\langle T_2 \rangle$  с увеличением числа метильных ответвлений. Предложено характеризовать полидисперсность образцов величиной параметра  $\langle T_2 \rangle^2 / \langle T_2^2 \rangle$ .

При синтезе ПЭ в промышленном масштабе необходим быстрый и оперативный контроль его молекулярной структуры (ММР, разветвленность и т. п.). Классические методы анализа, основанные на исследовании разбавленных растворов (вискозиметрия, светорассеяние, скоростная седиментация и т. д.), в этом отношении оказываются слишком инерционны и малопродуктивны. Поэтому значительный интерес представляет использование методов, которые могли бы быть применены к полимеру в блочном состоянии (в расплаве). Очевидно, что в этом случае необходимы предварительные исследования, направленные на установление эмпирической корреляции определяемых показателей с параметрами молекулярной структуры.

Из работ [1–3] следует, что ядерные магнитные релаксационные явления в ПЭ существенным образом определяются его молекулярной структурой. Настоящая работа посвящена изучению влияния средней молекулярной массы, полидисперсности и короткоцепной разветвленности на времена продольной  $T_1$  и поперечной  $T_2$  магнитной релаксации протонов ПЭ в расплаве.

Образцы линейного ПЭ высокой плотности (ПЭВП) получены полимеризацией этилена в среде хлористого этила в присутствии каталитической системы на основе дициклогексадиенилтиандихлорида и диалкилалюминийхлорида. Для исходных образцов и их фракций в декалине при  $135^\circ$   $[\eta] = 0,1 - 15 \text{ дL/g}$ . Образцы ПЭ с короткоцепной разветвленностью (метильные ответвления) получены сополимеризацией этилена с пропиленом на той же каталитической системе. При этом имеет место предпочтительно одиночное распределение разветвлений по цепи [4], причем число  $\text{CH}_3$ -групп на 1000 атомов углерода ( $\text{CH}_3/1000\text{C}$ ) изменялось в пределах от 0,5 до 12,6. В исследованиях использованы также фракции промышленного ПЭ низкой плотности (ПЭНП), полученного в реакторе трубчатого типа. Их молекулярную массу  $M_n$  в интервале  $4 \cdot 10^3 - 2,3 \cdot 10^5$  определяли на основании данных вискозиметрии и скоростной седиментации разбавленных растворов в  $\alpha$ -бромнафталине при  $110^\circ$  с использованием инварианта Флори – Манделькерна [5]. Для предотвращения окисления и деструкции ПЭ в процессе измерения и частичного удаления кислорода, как парамагнитной примеси, образцы помещали в пирексовые ампулы и откачивали до  $10^{-3} \text{ torr}$ .

Измерения времен магнитной релаксации протонов  $T_1$  и  $T_2$  в расплавах ПЭ при  $150^\circ$  проведены на импульсном магнитном релаксометре с частотой протонного резонанса  $10,9 \text{ M}^2/\text{c}$ . Использованы последовательности импульсов 90, 90 и 90,  $180^\circ$ .

Термостатирование образцов осуществляли с точностью  $\pm 0,5^\circ$  в газопроточном термостате. Эффективное время  $T_2$  при неэкспоненциальном спаде поперечной намагниченности определяли как  $T_{2\text{эфф}} = \Delta t_{1/2} / \ln 2$  (где  $\Delta t_{1/2}$  — время, за которое начальное значение намагниченности уменьшается вдвое).

Характерной особенностью протонных магнитных релаксационных явлений в расплаве ПЭ является экспоненциальность релаксации продольной намагниченности и неэкспоненциальность релаксации поперечной намагниченности, причем скорость последней существенно зависит от молекулярной массы и полидисперсности образцов (рис. 1, а, б). Релаксация

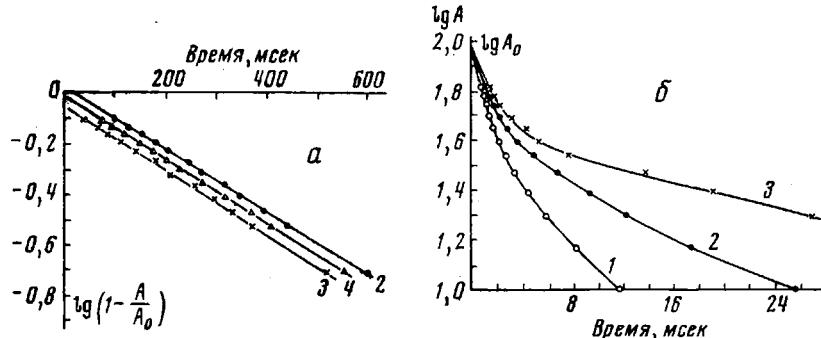


Рис. 1. Относительное изменение во времени амплитуды сигнала свободной индукции, пропорционального продольной ядерной намагниченности (а), и изменение во времени сигнала спинового эха, пропорционального поперечной намагниченности, при  $150^\circ$  (б) для образцов ПЭ

$M_\eta = 7 \cdot 10^4$  (1—3) и  $10^5$  (4) при соотношении  $M_w/M_n = 2,25$  (1), 4,8 (2), 5,4 (3) и 4,2 (4)

продольной намагниченности практически не подвержена влиянию этих характеристик. Полидисперсность может быть одной из возможных причин неэкспоненциальности спада поперечной намагниченности [2, 3]. Так, каждой достаточно узкой фракции ПЭ с молекулярной массой  $M_i$  может быть приписано свое время поперечной релаксации  $T_{2i}$ , тогда кривая спада поперечной намагниченности со временем может быть представлена в виде суперпозиции нескольких экспоненциальных кривых

$$A(t) = A_0 \sum_i p_i \exp(-t/T_{2i}); \quad \sum_i p_i = 1, \quad (1)$$

где  $p_i$  — нормированная численная доля протонов  $i$ -й фракции с молекулярной массой  $M_i$ . В этом случае среднее время поперечной релаксации должно быть определено как средневзвешенное по всем фракциям

$$1/\langle T_2 \rangle = -[\partial A(t)/A_0 \partial t]_{t=0} = -[\partial \ln A(t)/\partial t]_{t=0} = \sum_i p_i/T_{2i}, \quad (2)$$

Здесь мы предполагаем, что  $T_{2i}$  целиком определяется подвижностью макромолекул  $i$ -й молекулярной массы и не зависит от взаимодействий этих макромолекул с макромолекулами другой молекулярной массы. Например, пренебрегаем пластифицирующим влиянием низкомолекулярных фракций в силу достаточно малой массовой доли этих фракций. Чтобы проверить, в какой мере справедливо соотношение (2), полидисперсный образец ПЭНП разделили на пять фракций и для каждой из них экспериментально определили  $T_{2i\text{эфф}}$  (таблица). Зная массовую долю каждой фракции  $\Delta w_i$ , которую можно положить численно равной доле протонов  $p_i$ , рассчитали  $\langle T_2 \rangle_{\text{расч}}$  и сравнили со значением  $\langle T_2 \rangle_{\text{эксп}}$  (таблица), определенным по экспериментальным данным для исходного образца ПЭНП. Из таблицы следует хорошее соответствие между  $\langle T_2 \rangle_{\text{расч}}$  и  $\langle T_2 \rangle_{\text{эксп}}$ .

Обращает на себя внимание тот факт, что соотношение (2) оказывается применимым и в нашем случае, где должно иметь место взаимодействие макромолекул различной молекулярной массы. Можно предположить, что влияние на  $\langle T_2 \rangle$  классификации высокомолекулярных фракций низкомолекулярными частично компенсируется соответствующим увеличением кинетической жесткости последних за счет взаимодействия с высокомолекулярными.

Эффективные значения  $T_{2i}$  для фракций, расчетное  
и экспериментальное значения  $\langle T_2 \rangle$  для исходного образца ПЭНП

Характеристика ПЭНП	Фракции					$\langle T_2 \rangle_{\text{расч}}$	$\langle T_2 \rangle_{\text{эксп}}$
	1	2	3	4	5		
$\Delta\omega_i$	0,414	0,214	0,144	0,093	0,134	—	—
$M_{\omega i} \cdot 10^{-4}$	23	6,6	2,4	1,0	0,4	—	—
$T_{2i \text{ эф.}, \text{ мсек}}$ (150°)	1,9	2,9	5,4	10	41	3,0	3,1

Зависимость времен протонной магнитной релаксации от молекулярной массы изучали на относительно узких фракциях ПЭВП, характеризуемых ( $M_w/M_n \leq 2$  и значением отношения  $\text{CH}_3/1000\text{C} \leq 0,5$ ). Однако и для этих фракций, за исключением самых низкомолекулярных ( $M_n < 10^4$ ) и самых высокомолекулярных ( $M_n \geq 10^6$ ), поперечная релаксация обнаруживала заметную неэкспоненциальность, хотя и значительно меньшую, чем для образцов  $M_w/M_n > 3$ . Поэтому поперечную релаксацию всегда характеризовали  $\langle T_2 \rangle$ .

Зависимости  $T_1$  и  $\langle T_2 \rangle$  от  $\lg M_n$  для фракций ПЭ при температуре 150° представлены на рис. 2. Видно, что  $T_1$  практически не зависит от  $M_n$ , имея лишь слабую тенденцию к увеличению при  $M_n < 6 \cdot 10^4$ . Зависимость  $\lg \langle T_2 \rangle$  от  $\lg M_n$  может быть представлена двумя прямыми линиями, имеющими различный наклон и пересекающимися вблизи  $M_n = 6 \cdot 10^4$ . Для «низко-» и «высокомолекулярной» областей зависимости справедливы соотношения:

$$1/\langle T_2 \rangle = 4,78 \cdot 10^{-3} M_n^{1,05} \quad \text{при } M_n < 6 \cdot 10^4 \quad (3)$$

и

$$1/\langle T_2 \rangle = 16,6 \cdot M_n^{0,3} \quad \text{при } M_n > 6 \cdot 10^4 \quad (4)$$

Ослабление зависимости  $1/\langle T_2 \rangle$  от  $M_n$  с ростом молекулярной массы может свидетельствовать об образовании достаточно густой флуктуационной сетки межцепных контактов, включая контакты удаленных участков одной и той же цепи. Заметим, что неильтоновское поведение вязкости расплава линейного ПЭ и излом зависимости  $\lg \eta$  от  $\lg M_w$  в близкой температурной области обнаруживается при меньших молекулярных массах ( $M_w = (4-5) \cdot 10^3$ ) [6, 7], чем изменение наклона зависимости  $\lg \langle T_2 \rangle - \lg M_n$ . Соотношения (3) и (4) можно рассматривать как градуировочные и использовать их для характеристики ПЭ по молекулярной массе. Характерно, что значения  $\langle T_2 \rangle$  и  $M_{\omega i}$  фракций образцов ПЭНП также удовлетворительно ложатся на прямую, описываемую выражением (3). Этот факт согласуется с представлениями о минимальной разветвленности макромолекул низкомолекулярных фракций промышленного ПЭНП.

Зависимость  $\langle T_2 \rangle$  и независимость  $T_1$  от  $M_n$  является доказательством того, что в расплаве эти характеристики контролируются различными формами подвижности макромолекул:  $T_1$  определяется временами корреляции мелкомасштабной (сегментной) формы движения макромолекул, а  $T_2$  —

большими временами корреляции, связанными с движением участков цепи более крупных по сравнению с сегментом или более заторможенных за счет межцепных контактов, т. е. определяется фактически числом и временем жизни этих контактов. В подтверждение сказанного можно привести также тот факт, что значения энергии активации, определенные по наклону зависимостей  $\lg T_1$  и  $\lg \langle T_2 \rangle$  от обратной температуры для ряда разветвленных полимеров, существенно различаются: из данных по  $T_2$ , энергия активации оказывается значительно выше (8,0 ккал/моль), чем по  $T_1$  (5,5 ккал/моль).

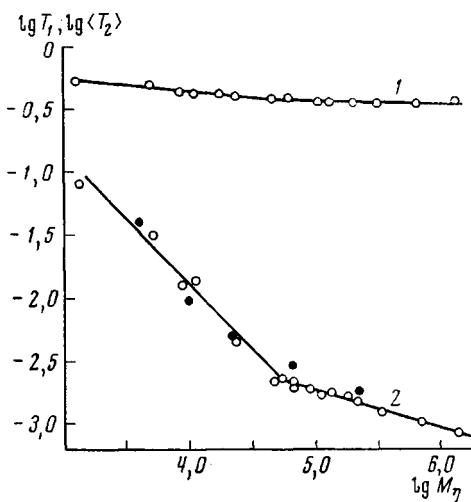


Рис. 2

Рис. 2. Логарифмические зависимости  $T_1$  (м/сек.) (1) и  $T_2$  (м/сек.) (2) для линейного (светлые точки) и разветвленного (темные точки) ПЭ в расплаве при 150°

Рис. 3. Зависимость  $\langle T_2 \rangle$  от соотношения  $\text{CH}_3/1000 \text{ С}$  для образцов СЭП с  $M_n = 7 \cdot 10^4$  (1) и  $10^5$  (2)

Рис. 4. Зависимость  $\langle T_2 \rangle$  от параметра полидисперсности  $M_w/M_n$  для образцов линейного ПЭ с  $M_n = 7 \cdot 10^4$  (1) и  $10^5$  (2)

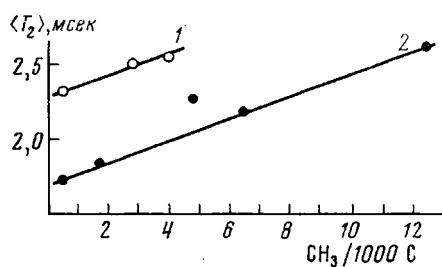


Рис. 3

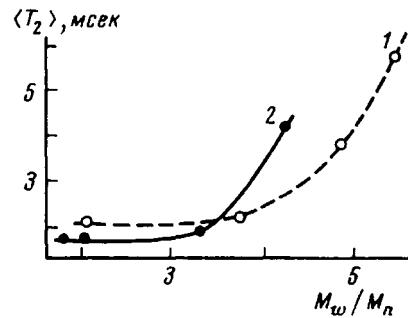


Рис. 4

**Влияние короткоцепной разветвленности на  $T_2$  и  $T_1$  в расплаве** исследовано на образцах сополимеров этилена с пропиленом (СЭП). Результаты, представленные на рис. 3 для образцов двух разных молекулярных масс свидетельствуют, что время  $T_2$  линейно растет с увеличением числа метильных ответвлений. Таким образом,  $\langle T_2 \rangle$  является функцией по крайней мере двух молекулярных параметров: молекулярной массы и короткоцепной разветвленности. Это обстоятельство необходимо учитывать при определении молекулярной массы на основании данных  $\langle T_2 \rangle$  разветвленных макромолекул. На рис. 2 показано, что для высокомолекулярных фракций ПЭНП значения  $\langle T_2 \rangle$  оказываются несколько больше, чем  $\langle T_2 \rangle$  линейных макромолекул той же молекулярной массы. Этот факт согласуется с наличием метильных ответвлений ПЭНП (3) и указывает на то, что зависимость  $\lg \langle T_2 \rangle$  от  $\lg M_n$  для разветвленных макромолекул может отличаться от таковой для макромолекул линейного строения. Время  $T_1$  значительно менее чувствительно к количеству метильных групп, хотя тенденция роста в пределах погрешности измерения также заметна. Ниже приведены дан-

ные по зависимости времени продольной релаксации от числа метильных ответвлений ( $M_n \approx 10^5$ ,  $150^\circ$ ),

$[\eta]$ , $\text{дл./с}$ ( $135^\circ$ , декалин)	2,24	2,12	1,93	2,18	2,02
$\text{CH}_3/1000 \text{ С}$	0,5	1,7	4,8	6,4	12,6
$T_1 \pm 0,03, \text{ сек.}$	0,35	0,36	0,37	0,38	0,40

Поскольку в расплаве для времен корреляции  $\tau_1$  и  $\tau_2$  форм молекулярной подвижности, преимущественно обусловливающих соответственно продольную и поперечную протонную магнитную релаксацию, обычно удовлетворяются условия  $\omega \tau_i \ll 1$  и  $\tau_2/T_2 \ll 1$  (где  $\omega$  — частота резонанса) оказывается справедливым соотношение  $1/T_i = K_i \tau_i$  (где  $i=1, 2$ , а  $K_i$  — постоянные). Это означает, что увеличение времен  $T_1$  и  $T_2$  с ростом числа метильных групп обусловлено уменьшением времен корреляции, т. е. повышением подвижности макромолекул.

**Зависимость  $\langle T_2 \rangle$  от полидисперсности.** Выше отмечалось, что полидисперсность существенно влияет на характер спада поперечной намагниченности во времени, причем кривизна зависимости  $\lg A(t)$  при постоянных молекулярной массе и температуре эксперимента может служить качественной характеристикой полидисперсности: чем больше кривизна, тем большее полидисперсность. Представляет практический интерес проследить влияние ширины распределения по молекулярной массе, характеризуемой величиной  $M_w/M_n$  (при одинаковых средних значениях  $M_n$ ) на определяющую величину  $\langle T_2 \rangle$ . Зависимость  $\langle T_2 \rangle$  от параметра  $M_w/M_n$  для двух средних молекулярных масс приведена на рис. 4. При значениях  $M_w/M_n \leq 3$  величина  $\langle T_2 \rangle$  практически не зависит от полидисперсности, по крайней мере, в пределах погрешности определения  $\langle T_2 \rangle$ , которая в неблагоприятных случаях может достигать 20% и в основном определяется точностью экстраполяции к  $t=0$ . Заметное возрастание  $\langle T_2 \rangle$  начинается лишь с  $M_w/M_n \geq 4$ . Факт роста  $\langle T_2 \rangle$  свидетельствует о том, что полидисперсность исследуемых образцов растет в основном за счет увеличения содержания низкомолекулярных фракций.

Попытка использовать обратное преобразование Лапласа нормированной функцией спада намагниченности

$$F(t) = \frac{A(t)}{A_0} = \int_{-\infty}^{\infty} f(1/T_2) \exp(-t/T_2) d(1/T_2)$$

для нахождения функции распределения по обратным временам спин-спиновой релаксации  $f(1/T_2)$  приводит к неадекватным результатам. Так, для образца, характеризуемого меньшим значением отношения  $M_w/M_n$ , вычисленное распределение  $f(1/T_2)$  оказалось несколько шире, чем для образца с меньшим  $M_w/M_n$ . Такое расхождение может быть объяснено частично тем, что кривая  $F(t)$  точно измерена лишь в относительно небольшом интервале времен. При малых же и больших временах ее поведение неизвестно, и, следовательно, не может быть выполнена точная аппроксимация кривой подходящей функцией. Кроме того, отличие кривой спада намагниченности от экспоненты может быть связано не только с полидисперсностью, но и динамической неэквивалентностью протонов различных участков полимерной цепи, например, включенных в узлы «физической сетки» и «свободных», а также с характером движения участков цепи (имеется в виду неизотропность их движения) [8]. О том, что число и время жизни межцепных контактов существенно сказываются на вид функции спада, свидетельствуют данные, представленные на рис. 1 и 5. С уменьшением температуры и (или) с увеличением молекулярной массы кривизна кривых  $\lg A(t)/A_0$  заметно уменьшается, т. е. увеличение числа контактов и (или) их длительности нивелирует как динамику цепей различной молекулярной массы, так и динамику различных участков одной и той же цепи. Неизотропный характер движения участков цепей между временными узлами

физической сетки не является, по-видимому, основной причиной неэкспоненциальности, так как в противном случае с понижением температуры или увеличением молекулярной массы неэкспоненциальность поперечной релаксации должна была бы увеличиваться.

Поскольку кривая спада поперечной намагниченности в той или иной степени содержит информацию о ММР, воспользуемся способом оценки

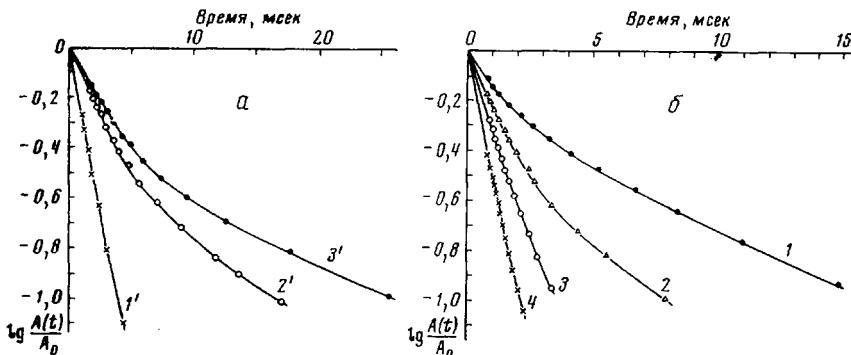


Рис. 5

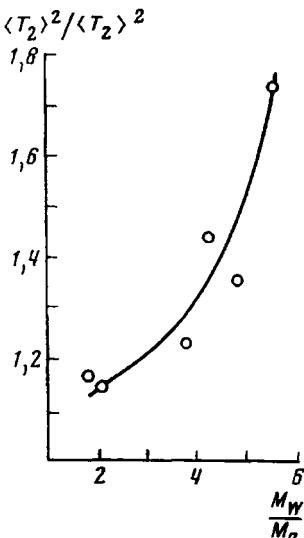


Рис. 5. Относительное изменение амплитуды спинового эха во времени (релаксационные кривые поперечной намагниченности)

а — для образцов линейного ПЭ с  $M_n = 10^5$  при 130 (1'), 140 (2') и 150° (3'); б — для образцов линейного ПЭ при 150° и значениях  $M_n$  и  $M_w/M_n$  соответственно:  $1.9 \cdot 10^4$  и  $< 2$  (1),  $1.1 \cdot 10^6$  и  $< 2$  (2),  $3.4 \cdot 10^5$  (3),  $1.3 \cdot 10^6$  (4)

Рис. 6. Зависимость параметра  $\langle T_2 \rangle^2 / \langle T_2 \rangle^2$  от параметра полидисперсности  $M_w/M_n$

Рис. 6

ширины распределения по временам  $\langle T_2 \rangle$ , примененным ранее Шварцем [7] для анализа спектра времен диэлектрической релаксации. Введем параметр  $\langle T_2 \rangle^2 / \langle T_2 \rangle^2$ , характеризующий степень отличия измеренной кривой спада поперечной намагниченности от расчетной экспоненциальной со временем релаксации  $T_2 = \langle T_2 \rangle$ . Этот параметр может быть определен следующим образом

$$\frac{1}{\langle T_2^2 \rangle} = \frac{\partial^2 F(t)}{\partial t^2} \Big|_{t=0} = \sum_i \frac{p_i}{T_{2,i}^2} \cdot \exp(-t/T_{2,i}) \Big|_{t=0} \quad (5)$$

Тогда, используя уравнение (2), получаем

$$\frac{\langle T_2 \rangle^2}{\langle T_2^2 \rangle} = \frac{F''(t)}{F'(t)^2} \Big|_{t=0} \quad (6)$$

Для проведения операции дифференцирования необходима аппроксимация функции  $F(t)$  полиномом. Однако удобнее воспользоваться графическим приемом определения, по аналогии с изложенным в работе [9]. Указанный прием заключается в построении зависимости разности  $F(t) - \exp(t/\langle T_2 \rangle)$  от  $0.5 \cdot (t/\langle T_2 \rangle)^2$ , которая экстраполируется в начало координат прямой линией. Тангенс угла начального наклона этой зависимости связан со значением параметра  $\langle T_2^2 \rangle / \langle T_2 \rangle$  соотношением  $\lg \varphi = -\langle T_2 \rangle^2 / (\langle T_2^2 \rangle - 1)$ . Между введенным параметром и отношением  $M_w/M_n$  экспериментально установлена определенная корреляция, что видно из рис. 6. Даже при наличии разброса точек можно утверждать, что значение предлагаемого параметра растет по мере увеличения полидисперсности (коэффициент статистической корреляции указанных параметров составляет  $\sim 0.9$ ).

Таким образом, исследование ядерных магнитных релаксационных явлений в расплавах ПЭ позволяет получать, при условии градуировки измерений, информацию о его молекулярной структуре.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
9 VI 1975

Институт химической физики АН СССР

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B. Crist, A. Peterlin, J. Macromolec. Sci., B4, 791, 1970.
2. D. W. McCall, D. C. Douglass, E. M. Anderson, J. Polymer Sci., 59, 301, 1962.
3. М. П. Платонов, В. А. Шевелев, Г. П. Белов, Высокомолек. соед., А16, 1879, 1974.
4. G. P. Belov, V. N. Belova, L. N. Raspopov, Yu. V. Kissin, Kh.-M. A. Brikenstein, N. M. Chirkov, Polymer J., 3, 687, 1972.
5. М. П. Платонов, Н. М. Домарева, Н. В. Некрасов, Высокомолек. соед., Б16, 630, 1974.
6. R. S. Porter, J. F. Johnson, J. Appl. Polymer Sci., 3, 200, 1960.
7. H. P. Schreiber, E. B. Pagley, D. C. West, Polymer, 4, 355, 1963.
8. J. P. Cohen-Addad, J. Chem. Phys., 60, 2440, 1974.
9. G. Schwarz, Biopolymers, 6, 873, 1968.