

УДК 541.64:543.422.23

ИЗУЧЕНИЕ ПРОТОННОЙ РЕЛАКСАЦИИ
В ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯХ

Назарова И. И., Батурина С. М., Энтелис С. Г.

Методом импульсной ЯМР-спектроскопии изучено релаксационное поведение линейных полиоксипропиленгликолей (ПОПГ) в зависимости от молекулярной массы и полидисперсности. Определена величина кинетического сегмента олигомера. Сделано предположение, что параметры ядерной магнитной релаксации бинарных смесей ПОПГ подчиняются правилу аддитивности. С увеличением полидисперсности олигомера расширяется спектр времен корреляции молекулярных движений.

Физико-механические свойства полиуретанов в значительной степени определяются свойствами исходных продуктов. Цель настоящего исследования — изучение зависимости констант ядерной релаксации и молекулярной подвижности цепи олигомеров от их молекулярной массы и полидисперсности. Выбор полиоксипропиленгликолей (ПОПГ) в качестве объектов исследования обусловлен их применением при получении полиэфируретановых эластомеров.

Исследовали ПОПГ, полученные анионной полимеризацией с молекулярными массами $\bar{M}_n=500-4000$. Методом ГПХ исследовали молекулярно-массовые характеристики ПОПГ. Содержание низкомолекулярных фракций с $\bar{M}_n=500-1000$ достигает 6% в ПОПГ с $\bar{M}_n=3000$ и 4000, за счет чего возрастает их полидисперсность (табл. 1). Для выяснения влияния полидисперсности на молекулярную подвижность

Таблица 1
Состав и свойства исходных ПОПГ и бинарных смесей

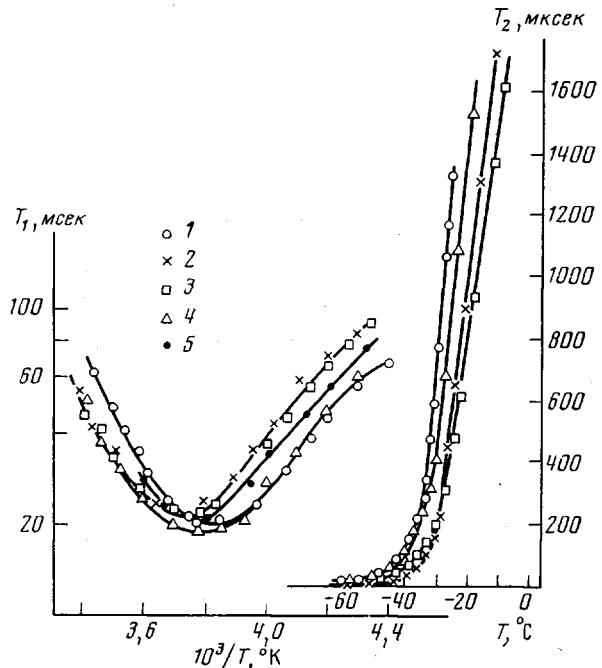
\bar{M}_n	\bar{M}_w	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	ОН, %	Содержание влаги, %	T_g^a , °C	T_1 мин, °C	T_1 мин, мсек
520	545	1,05	6,20	0,04	-36	-13	20
1070	1080	1,01	1,95	0,0019	-32	-5	22
1840	1945	1,06	1,83	0,013	-32	-5	21
2495	2700	1,08	1,36	0,011	-32	-7	20
3380	3925	1,16	1,03	0,02	-32	-7	20
1000	2780	2,78	3,63	0,0041	-35	-10	20
2000	3860	1,93	1,63	0,0032	-32	-7	20
2000	2440	1,22	1,70	0,0029	-32	-7	20

олигомера были приготовлены бинарные смеси с заданной среднечисленной молекулярной массой и разной полидисперсностью \bar{M}_w/\bar{M}_n . Искусственно приготовленные смеси имели бимодальную функцию ММР. Характеристики исходных ПОПГ и смесей олигомеров, а также характеристические температуры, определенные методом ЯМР, приведены в табл. 1. Времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации T_1 и T_2 определяли на когерентном импульсном ЯМР-спектрометре. Частота резонанса для протонов 21 MHz . Подробнее методика описана в работе [1]. В случае неэкспоненциального спада сигнала свободной индукции (ССИ) измеряли среднее T_2 , соответствующее времени, за которое начальная амплитуда ССИ попадает в e раз.

Температуру стеклования T_c^a ПОПГ, измеренную методом ЯМР, определяли из температурных зависимостей T_2 [2]. Значения T_2 удалось измерить в сравнительно узком температурном интервале (рисунок). При более высоких температурах в спаде ССИ всех изученных ПОПГ появлялись биения, обусловленные разрешением.

Снятый при комнатной температуре спектр ЯМР на спектрометре высокого разрешения для ПОПГ с $\bar{M}_n=4000$ дал две хорошо разрешенные линии: первая от протонов группы CH_3 и вторая от протонов CH_2- и CH -групп. В этих условиях изменение T_2 по спаду ССИ теряет смысл.

Анализ кривых рисунка позволяет сделать вывод, что спектр времен корреляции молекулярных движений в индивидуальных линейных олиго-



Температурные зависимости времен спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксаций для ПОПГ
Молекулярные массы ПОПГ, \bar{M}_n : 1 — 500, 2 — 1000, 3 —
4000, 4 — 1000 (из фракций с $\bar{M}_n=500$ и 4000, $M_w/\bar{M}_n=2,78$),
5 — 2000, $M_w/\bar{M}_n=1,93$

мерах ПОПГ сравнительно узкий, о чем свидетельствует хорошо выраженный минимум T_1 и величина отношения T_1/T_2 в минимуме T_1 , равная в среднем 10. Для полиэфируретановых эластомеров, полученных на основанных олигомерах, эта величина возрастает в 6–10 раз. Механизм релаксации таких полимерных систем и ранее изученных [4, 3] в данном температурном интервале одинаков и обусловлен сегментальной подвижностью в полимере.

Из табл. 1 и рисунка видно, что увеличение \bar{M}_n ПОПГ от 500 до 1000 приводит к изменению T_1 и T_2 . Значения T_2 уменьшаются при каждой температуре в 2 и более раз. Температурная зависимость T_1 смещается в высокотемпературную область; величина минимума T_1 при этом слегка возрастает. Дальнейшее увеличение \bar{M}_n олигомера до 4000 не сказывается на величинах T_1 . Значения T_2 продолжают уменьшаться и далее, но скорость изменения T_2 резко падает. Температура стеклования T_c^a повышается при переходе от ПОПГ с $\bar{M}_n=500$ к 1000, затем остается неизменной. Эти экспериментальные данные позволяют оценить величину кинетического сегмента для ПОПГ. За такую величину может быть принята молекулярная масса не более 1000, так как дальнейшее ее увеличение не изменяет T_c^a и

T_1 . Аналогичные результаты были получены на полидиэтиленадипинатах [4] и полиэтиленадипинатах [5].

Следует обратить внимание на тот факт, что при температурах ниже T_c'' значения T_2 для ПОПГ с $\bar{M}_n=4000$ выше соответствующих значений для ПОПГ с $\bar{M}_n=1000$. Это обусловлено присутствием в ПОПГ с $\bar{M}_n=4000$ низкомолекулярных молекул, содержание которых по данным ГПХ достигает 6 %.

Известно, что молекулярная масса полимера — величина статистическая. Поэтому для более полной характеристики полимера необходимо знать функцию распределения по молекулярным массам и полидисперсность, которые, несомненно, должны определять свойства олигомеров и

Таблица 2

Времена T_1 для бинарных смесей и отдельных компонентов при разных температурах *

\bar{M}_n	\bar{M}_w / \bar{M}_n	P'	P''	Temperatura, °C	T_1'	T_1''	T_1 смеси, мсек	
					мсек		найдено	вычислено
2000	1,93	0,881	0,119	-40	78	56	73	74
				-35	67	45	55,5	63,5
				-30	52,5	35	45	49
				-25	42	27	35	39,4
				-20	30	22,5	27	29
				-10	22	20	21	21,8
				0	23	27,5	23	23,4
1000	2,78	0,43	0,57	-40	78	56	61	63
				-5	21	22	20	21,6
				+10	31	42	31	36,4

* P' , P'' , T_1' , T_1'' — весовые доли и значения T_1 ПОПГ с $M_n = 4000$ и 500 соответственно.

сплитых композиций, полученных на их основе. Влияние полидисперсности \bar{M}_w / \bar{M}_n на молекулярную подвижность олигомеров с постоянной среднечисленной молекулярной массой было изучено на двух системах: $\bar{M}_n = 1000$;

$\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1$ и 2,78; $\bar{M}_n = 2000$; $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1$ и 1,93 (табл. 1).

Из рисунка видно, что увеличение \bar{M}_w / \bar{M}_n при постоянной величине \bar{M}_n приводит к росту T_2 и уширению температурной зависимости T_1 за счет низкотемпературной ветви. Величина минимума T_1 уменьшается незначительно. Времена T_1 смеси зависят от величины T_1 каждого компонента, причем вклад каждого компонента зависит от температуры.

Температурный интервал делится минимумом кривой функции T_1 от температуры на две части: высокотемпературную область, где молекулярная подвижность смеси определяется высокомолекулярной составляющей, и низкотемпературную, где T_1 зависит в основном от низкомолекулярного компонента.

Была сделана попытка оценить время T_1 бинарных смесей, исходя из уравнения аддитивности

$$\frac{1}{T_1 \text{ смеси}} = \frac{P'}{T_1'} + \frac{P''}{T_1''},$$

где P' , P'' , T_1' , T_1'' — весовые доли компонентов смеси и их времена спин-решеточной релаксации соответственно.

В табл. 2 приведены расчетные и экспериментальные данные по T_1 смесей ПОПГ-4000 и 500 с $\bar{M}_n = 2000$ и 1000. Для первой смеси олигомеров совпадение этих данных удовлетворительное. Для второй смеси ($\bar{M}_n =$

-1000) при положительных температурах наблюдается заметное отклонение от аддитивности для T_1 смеси. Возможно, это связано с неоднозначностью измерения T_1 из-за появления в ССИ биений.

Используя аналогичную зависимость для T_2 этих же смесей, получили данные, приведенные в табл. 3. Оказалось, что экспериментальные значения T_2 смесей завышены по сравнению с расчетными. Это можно объяс-

Таблица 3

Значения T_2 бинарных смесей ПОПГ *

\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	P'	P''	Темпера- тура, °C	T_2'	T_2''	T_2 смеси, мксек	
					мксек	найдено		
2000	1,93	0,881	0,119	-40	55	130	65	59
				-35	120	310	150	130
				-30	250	850	350	274
				-25	475	1500	750	595
1000	2,78	0,43	0,57	-40	50	137	76	79
				-35	120	320	220	187
				-20	800	2100	1600	1240
				-5	1800	4100	3100	2720

* Обозначения как и в табл. 2.

нить влиянием низкомолекулярных фракций в высокомолекулярной компоненте, за счет чего уширяется ММР. Кроме того, ошибку при измерении T_2 может вносить неэкспоненциальность спадов ССИ.

Проанализировав табличные данные, можно предположить, что T_1 смесей и T_2 смесей близки к аддитивным величинам. Отсюда следует слабое взаимное влияние компонентов смеси на молекулярную подвижность друг друга.

Ширина минимума T_1 , характеризующая ширину распределения времен корреляции молекулярных движений в смеси олигомеров, увеличивается с возрастанием \bar{M}_w/\bar{M}_n .

Величину T_2 можно использовать для определения молекулярной массы, как предлагается в работах [6, 7], только в случае узких фракций ($\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \approx 1$) при наличии градуировки. При этом желательно проводить измерения при температурах, где спады ССИ экспоненциальны.

В работе [7] авторы рассматривают интересную возможность оценки полидисперсности по форме спада ССИ. Следует, однако, иметь в виду, что пользоваться этим методом можно только в определенных случаях: заранее зная, что функция ММР унимодальная; отклонение ССИ от экспоненциального определяется в основном полидисперсностью.

Первое условие должно соблюдаться, так как в противном случае параметр \bar{M}_w/\bar{M}_n теряет свой смысл; второе – необходимо в силу того, что могут быть другие причины, вызывающие отклонение ССИ от экспоненциального. В этом случае нельзя с достаточной точностью характеризовать \bar{M}_w/\bar{M}_n этим методом.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
4 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Назарова, Ю. А. Ольхов, В. Б. Назаров, С. М. Батурина, С. Г. Энгелес, Высокомолек. соед., A17, 78, 1975.
2. Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, А. И. Кольцов, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., 1, 1048, 1959.

3. И. И. Назарова, А. И. Корсунский, Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., А19, 590, 1977.
 4. А. А. Мухутдинов, Ю. О. Аверко-Антонович, В. С. Минкин, В. Н. Ястребов, Ф. А. Гарифбулатин, В. Г. Лаврова, Высокомолек. соед., Б15, 599, 1973.
 5. В. С. Минкин, А. А. Мухутдинов, В. Н. Ястребов, П. А. Кирпичников, Высокомолек. соед., Б16, 159, 1974.
 6. Б. В. Кузнецов, Г. Н. Марченко, Д. И. Гальперин, Высокомолек. соед., А17, 2627, 1975.
 7. В. А. Шевелев, Г. Н. Марченко, М. П. Платонов, Е. Р. Ярда, Высокомолек. соед., А18, 625, 1976.
-

STUDY OF PROTON RELAXATION IN LINEAR POLY-
(OXYPROPYLENE GLYCOLS)

Nazarova I. I., Baturin S. M., Entelis S. G.

Summary

The relaxation behavior of linear poly(oxypropylene glycols) has been studied by pulse NMR-spectroscopy as affected by molecular mass and polydispersity. The kinetic segment length has been determined. It is shown that the nuclear magnetic relaxation parameters of binary oligomer mixtures obey the additivity principle. With increasing polydispersity of oligomer, the spectrum of the correlation times of molecular motions broadens.
