

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1978

УДК 541.64:543.422.23.547 (39+538.141)

ВЛИЯНИЕ СЕТКИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА ПРОТОННУЮ МАГНИТНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ В РАСТВОРАХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ СО СТИРОЛОМ

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

Установлено, что образование флуктуационной сетки водородных связей приводит к торможению внутримолекулярной подвижности, определяющей скорости процессов продольной и поперечной магнитной релаксации протонов. Влияние флуктуационной сетки на оба релаксационных процесса усиливается с понижением температуры, что может быть связано с увеличением времени жизни водородных связей. Проведена оценка времени жизни водородной связи. Сопоставлено влияние на внутримолекулярную подвижность сеток, образованных химическими спивками, водородными связями и вандерваальсовыми контактами или зацеплениями. Высказано предположение, что основным фактором, определяющим изменение внутримолекулярной подвижности при образовании сетки, является увеличение взаимной локальной плотности звеньев. Установлено, что флуктуационная сетка в отличие от сетки химических спивок не накладывает постоянных ограничений на движение элементов цепи, которое за время порядка T_2 можно считать изотропным.

Для объяснения закономерностей протонной магнитной релаксации в концентрированных растворах полимеров зачастую привлекаются представления о зацеплениях [1, 2], ограничивающих движения цепей. В связи с этим возникает проблема влияния природы и лабильности различных типов ограничений, накладываемых на движения цепочки. Так, ранее [3, 4] было изучено влияние стабильной сетки химических спивок, накладывающей постоянные ограничения на движения цепей. Моделью лабильных зацеплений, времена жизни которых сравнимы с характеристическими временами подвижности, может служить флуктуационная сетка водородных связей с более прочными (по сравнению с обычными вандерваальсовыми) контактами между звеньями макромолекул.

В настоящей работе нами исследованы растворы сополимеров стирола с акриловой (АК) и метакриловой кислотами (МАК), карбоксильные группы которых способны к образованию водородных связей. Число контактов этого типа можно регулировать, меняя относительное содержание звеньев кислоты в сополимере.

Изученные экспериментально растворы представляли собой гомогенные системы во всем исследованном интервале температур, а при больших концентрациях сополимера (~30%) и при содержании кислотных звеньев в макромолекулах более 5 мол.-% — гомогенные студни. Полученные результаты по магнитной релаксации в указанных сополимерах сопоставляются с результатами для химически спитых набухших ПС. Сополимеры стирола с АК и МАК синтезированы в ИВС АН СССР [5]. Состав сополимеров и средневязкостная молекулярная масса M_w приведены в табл. 1.

Спittedые ПС и примененный в качестве растворителя толуол- D_8 (CD_5CD_3) охарактеризованы ранее [4, 6]. Методика приготовления растворов, аппаратура и определение времен магнитной релаксации T_1 и T_2 описаны в [6].

Зависимости времени T_1 от обратной температуры для растворов сополимеров стирола с АК и МАК при различном содержании звеньев кис-

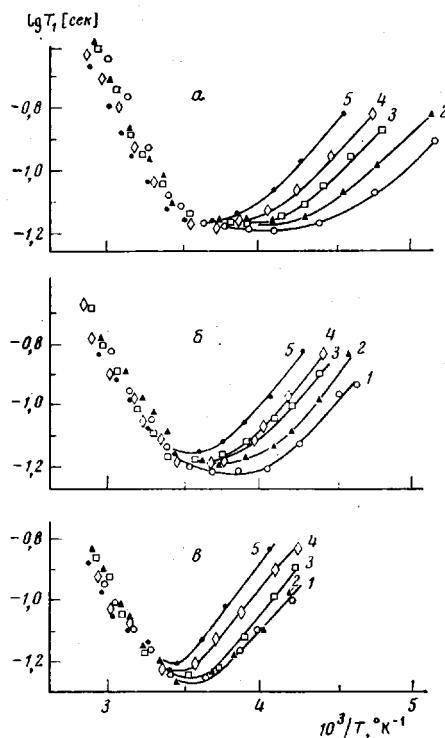


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости $\lg T_1$ от обратной температуры для растворов ПС и сополимеров стирола с АК и МАК в толуоле- D_8 при концентрациях полимера 20 (а), 30 (б) и 40 мол. % (в) и при содержании кислотных звеньев: 1 – 0; 2 – 1,7 мол. % МАК; 3 – 3,9; 4 – 6,0; 5 – 8,4 мол. % АК

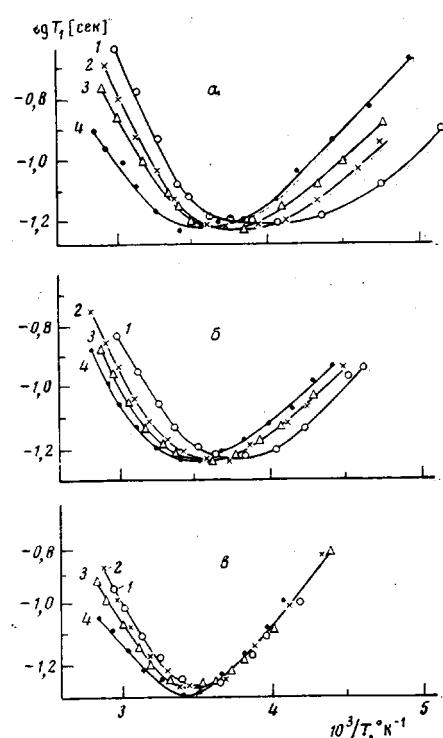


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости $\lg T_1$ от обратной температуры для спищего ПС, набухшего в толуоле- D_8 , при концентрации полимера 20 (а), 30 (б) и 40 мол. % (в) при содержании спищающего агента 0 (1); 0,5 (2); 1 (3) и 2 мол. % (4)

лоты и концентрации сополимера в толуоле- D_8 представлены на рис. 1. Все кривые проходят через минимумы. С увеличением содержания звеньев кислоты в сополимере наблюдается сдвиг кривых в область более высоких температур, причем высокотемпературная ветвь кривой смещается незначительно. Зависимость T_1 от содержания звеньев кислоты в сополимере усиливается и отчетливо проявляется в области низких температур (ниже температуры минимума T_1). Таким образом, влияние сетки водородных связей на кинетические свойства макромолекул, определяющие спин-решеточную релаксацию, зависит от температурного интервала, в котором ведется наблюдение.

На рис. 2 представлены зависимости $\lg T_1$ от обратной температуры для спищих ПС, набухших в толуоле- D_8 до разных концентраций, при со-

Таблица 1

Состав и M_v сополимеров стирола с АК и МАК

Сополимер	Содержание звеньев кислоты m, мол. %	$M_v \cdot 10^{-5}$
ПС	0	3
Стирол – МАК	1,7	0,3
Стирол – АК	3,9	2
»	6,0	3
»	8,4	3

Таблица 2

Зависимость $U_{\text{эфф}}(T_2)$ от концентрации полимера в растворе c
и содержание звеньев кислоты в сополимере m

c , мол. %	m, мол. %				
	0	1,7	3,9	6	8,4
20	5,3±0,5	5,3±0,5	7,6±0,5	8,8±0,5	12±1
30	7,5	7,6	8,3	9,2	12
40	7,0	—	10,4	12±1	12

длржании спивающего агента 0,5–2 мол. %. Увеличение содержания спивающего агента приводит к сдвигу всей кривой минимума температурной зависимости T_1 , включая и область высоких температур.

При концентрации полимерного компонента в набухшей системе, равной 40 мол.%, T_1 слабо зависит от содержания спивающего агента. С понижением концентрации эта зависимость усиливается.

Рис. 3 демонстрирует зависимости $\lg T_2$ от обратной температуры для растворов исследуемых сополимеров концентрации 20 мол. % при различном содержании звеньев кислоты. Аналогичные зависимости получены для растворов других концентраций. Существенным отличием релаксационного поведения растворов сополимеров, способных к образованию сетки водородных связей, от спищих набухших полимеров [3, 4] является отсутствие области плато на температурной зависимости T_2 . При понижении температуры эти зависимости увеличивают свой наклон, т. е. температурный коэффициент T_2 или эффективная энергия активации $U_{\text{эфф}}(T_2) = -R\partial \ln T_2 / \partial 1/T$ растет. В области низких температур $U_{\text{эфф}}$ увеличивается как при увеличении концентрации полимера в растворе, так и при увеличении содержания звеньев кислоты в сополимерах, что видно из табл. 2.

Величина времени T_2 уменьшается с увеличением содержания кислотных звеньев в сополимере. Зависимость T_2 от m усиливается с понижением температуры, о чем свидетельствует веерообразное расхождение кривых.

Образование полимерной сетки с долгоживущими (по сравнению с τ_c) узлами может повлиять на внутримолекулярную подвижность при данной концентрации полимера следующими путями: во-первых, переход от отдельных линейных цепей к трехмерной сеточной системе приводит к уменьшению интенсивности релаксационного спектра со стороны больших времен релаксации $\tau_{\text{с макс}}$, относящихся к нормальным модам движений, масштабы которых превышают размеры ячеек сетки [7], и дающих доминирующий вклад в функцию спектральной плотности для $1/T_2$ [8]. В то же время это не должно существенно сказаться на величине $1/T_1$, так как вклад больших времен корреляции в эту величину мал. При малых степенях спшивания могут возникать не трехмерные сеточные, а разветвленные, древовидные структуры (без больших циклов). В этом случае интенсивность больших времен корреляции в концентрированных растворах уже не будет мала и будет расти с увеличением числа макромолекул, включенных в разветвленное образование. При увеличении числа спивок будут возникать циклы внутри и между разветвленными структурами, что приведет к рассмотренному выше эффекту; во-вторых, уменьшается подвижность участков цепей вблизи узлов сетки, что приводит к росту времен корреляции, дающих вклады в $1/T_1$ и $1/T_2$. Образование сетки приводит к появлению дополнительных пространственных статистических корреляций между положениями в пространстве звеньев различных макромолекул. Как показано в работе [9], в идеальной трехмерной сеточной системе из тонких гауссовых цепей возникает тенденция поджатия («кол-

лапса») сетки как целого. Однако в реальной набухшей сетке не будет происходить поджатия как из-за сил отталкивания между звеньями цепей при их сближении, так и благодаря выгодности набухания, но будет сохраняться эффект повышения взаимной локальной концентрации звеньев соседних (или близких) цепей, связанных в сетку, по сравнению с локальной концентрацией звеньев несвязанных макромолекул при той же средней концентрации полимера в растворе в том же растворителе. Особенно сильное увеличение взаимной локальной концентрации звеньев (примерно в 2 раза при бифункциональном сшивателе) будет происходить вблизи узла сетки. Указанные эффекты должны быть особенно заметны при образовании сильно набухших сеток, т. е. при не слишком большой средней концентрации полимера (<40 мол. %).

В более концентрированных растворах, где локальная концентрация звеньев велика и близка к средней, дополнительный эффект сшивания за счет введения ковалентных или водородных связей должен быть мал. Если еще учесть, что в растворах полимеров достаточно высокой концентрации возникают долгоживущие узлы (зацепления) и при отсутствии химических или водородных связей, то ясно, что эффект изменения взаимной локальной концентрации будет заметен только тогда, когда число вводимых сшивок превышает число долгоживущих вандерваальсовых контактов или зацеплений.

Экспериментальные данные о сильной зависимости внутримолекулярной подвижности от концентрации полимерных растворов [6, 10, 11], а также теоретические представления [12] дают основания предполагать, что для не очень густой сетки эффектом, наиболее сильно влияющим на внутримолекулярную подвижность и, следовательно, на параметры протонной магнитной релаксации при данной средней концентрации полимера будет именно эффект повышения взаимной локальной концентрации звеньев.

Тот факт, что образование флюктуационной сетки водородных связей оказывает затормаживающее действие на внутримолекулярные движения, определяющие T_1 , подобное действию сетки химических сшивок, лишь в низкотемпературной области свидетельствует о том, что среднее время жизни водородной связи τ_h в этих условиях велико по сравнению с временем корреляции этих видов движения. Наоборот, ослабление зависимости T_1 от τ_h в высокотемпературной области означает, что $\tau_h < \tau_c$. Поскольку в области минимума T_1 время корреляции имеет порядок $0,5 \cdot 10^{-8}$ сек., можно провести оценку нижней границы времени жизни водородной связи в области температур, расположенной ниже температуры минимума T_1 , а именно $\tau_h > 10^{-8}$ сек. В литературе отсутствуют данные о времени жизни водородной связи в растворах полимеров или сополимеров ненасыщенных карбоновых кислот. Для низкомолекулярных карбоновых кислот в жидкой или газообразной фазе такая оценка может быть выполнена, исходя из данных ЯМР [13–15] и данных по распространению ударной волны [16]. Отсюда могут быть получены соответственно значения $\tau_h < 10^{-3}$ сек и $\tau_h < 10^{-5} - 10^{-6}$ сек., представляющие верхнюю границу времени жизни водородной связи.

Сопоставим влияние флюктуационной сетки водородных связей с влиянием сетки, узлы которой образованы химическими связями, а также сетки зацеплений (рис. 4). При концентрации полимера 20 мол. % сравнимые условия по внутримолекулярной подвижности (одинаковые значения T_1) в области низких температур (-50°) для растворов карбоксилсодержащих сополимеров и спищих ПС достигаются при концентрации пар гидроксильных групп примерно в 1,7 раза большей, чем содержание бифункционального сивающего агента. Это можно трактовать так, что при указанной температуре и концентрации реализуется эффективно лишь около 50% от возможного числа водородных связей. С другой стороны, судя по величине T_1 , изменение локальной концентрации звеньев, которая определяет

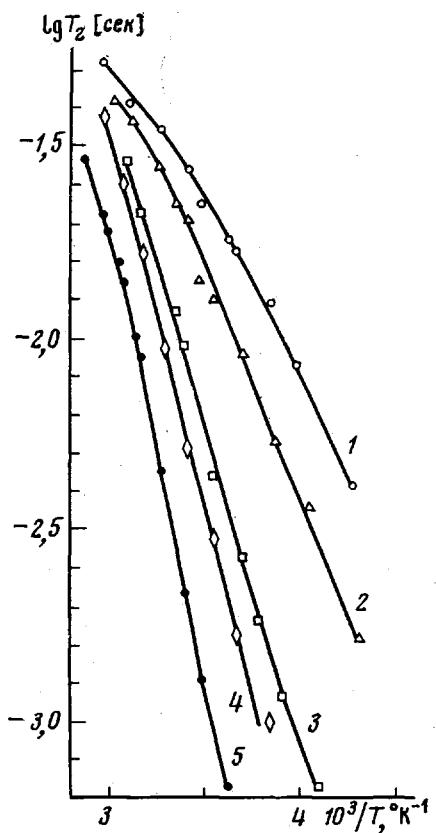


Рис. 3

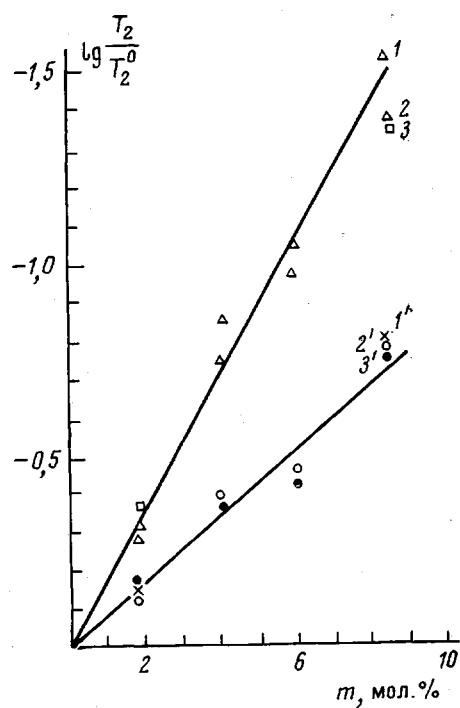


Рис. 5

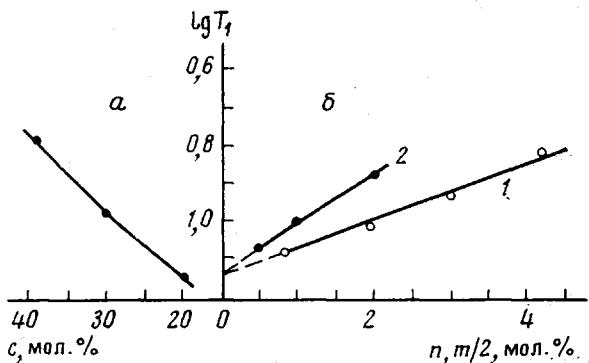


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости $\lg T_2$ от обратной температуры для растворов ПС и сополимеров стирола с АК и МАК в толуоле- D_8 при содержании кислотных звеньев 0 (1); 1,7 мол.-% МАК (2); 3,9 (3); 6,0 (4) и 8,4 мол.-% АК (5). Концентрация полимера в растворе 20 мол.-%

Рис. 4. а – Зависимость $\lg T_1$ от концентрации раствора ПС в толуоле- D_8 при -50° ; б – зависимость $\lg T_1$ от содержания кислотных звеньев в сополимерах для их растворов в толуоле- D_8 (1) и от содержания спивающего агента в спищих ПС, набухших в толуоле- D_8 (2), при концентрации полимеров 20 мол.-% и -50°

Рис. 5. Зависимости $\lg (T_2/T_2^0)$ от содержания кислотных звеньев в сополимерах стирола с АК и МАК для их растворов в толуоле- D_8 при концентрациях сополимера 20 (1, 1'); 30 (2, 2') и 40 мол.-% (3, 3') и температурах 0 (1'-3') и 40° (1'-3')

внутримолекулярную подвижность, при введении 2% спивающего агента эквивалентно увеличению средней концентрации полимера в растворе на 15 мол.%, т. е. соответствует величине локальной концентрации звеньев в растворе несшитого ПС со средней концентрацией 35 мол.%.

При увеличении концентрации полимера до 40 мол.% значения времени протонной релаксации T_1 в области низкотемпературной ветви минимума для сшитых набухших ПС с содержанием спивающего агента 0,5–2 мол.%, раствора сополимера, содержащего 1,7 мол.% кислотных звеньев, и раствора гомополимера стирола практически совпадают (рис. 1 и 2). Это показывает, что в растворах большой концентрации эффективное число долгоживущих вандерваальсовых контактов (запелений) не менее указанного числа ковалентных или водородных связей.

Образование сетки водородных связей значительно сильнее влияет на параметр релаксации T_2 , чем на T_1 . Так, при содержании кислотных звеньев в сополимере 8,4 мол.% T_1 изменяется в низкотемпературной области в 2–3 раза по сравнению с гомополимером стирола (рис. 1), тогда как T_2 – в 20–30 раз (рис. 3). Это свидетельствует о том, что в системах, способных к образованию флуктуационных сеток, спин-решеточная и спин-спиновая релаксация определяются вкладами различных времен корреляции, связанных с разными типами движений макромолекул. Усиление влияния сетки водородных связей на T_2 при понижении температуры, по-видимому, также, вызвано возрастанием времени жизни водородной связи, т. е. повышением стабильности сетки. Увеличение $U_{\text{eff}}(T_2)$ при возрастании концентрации сополимера и увеличении доли кислотных звеньев в сополимере отражает возрастание внутри- и межцепенного взаимодействия.

Однако отсутствие плато на температурных зависимостях T_2 является свидетельством того, что флуктуационные сетки не накладывают постоянных ограничений (живущих больше, чем время T_2) на движение участков полимерной цепи, приводящих к значительной анизотропии движения и, в результате, к неполному усреднению ядерных магнитных диполь-дипольных взаимодействий. Проявление на указанных зависимостях области плато может быть только в случае $\tau_h > T_2$.

Поскольку T_2 является чувствительной функцией молекулярной массы, особенно в области высоких концентраций полимера, а исследованные сополимеры имеют различную молекулярную массу, было изучено влияние содержания звеньев кислоты не на время T_2 , а на отношение T_2 для данного сополимера к той же величине для ПС одинаковой молекулярной массы в растворе той же концентрации (T_2^0). На рис. 5 показана зависимость логарифма этого отношения от содержания звеньев кислоты в сополимере при 0 и 40° для различных концентраций. Оказалось, что экспериментальные точки для полимеров разной молекулярной массы ($3 \cdot 10^4$ – $3 \cdot 10^5$) ложатся на единую зависимость, которая может быть описана простой формулой: $T_2 = T_2^0(M) \cdot \exp(-L(T)m)$, где $L(T)$ – коэффициент, характеризующий стабильность сетки водородных связей и равный 0,1 и 0,04 при 0 и 40° соответственно. Примечательно, что отношение T_2/T_2^0 не зависит от молекулярной массы и концентрации полимера, а зависит только от параметров флуктуационной сетки (ее густоты и стабильности). Это также, вероятно, означает, что в силу флуктуационной природы водородных связей, которые за достаточно большие характеристические времена корреляции ($\tau_{\text{с макс}}$), отвечающие T_2 , многократно успевают разрушаться и восстанавливаться, макромолекулы сохраняют свою индивидуальность (т. е. $\tau_{\text{с макс}}$ зависит от M по тому же закону, что и в отсутствие водородных связей), но не зависящий от M локальный коэффициент трения, характеризующий частоту и продолжительность контактов, увеличивается.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Viesche, Physical Properties of Polymers, N. Y., 1962.
2. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
3. Ю. Я. Готлиб, Н. Н. Кузнецова, М. И. Лифшиц, К. П. Папукова, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., *A16*, 796, 1974.
4. Ю. Я. Готлиб, М. И. Лифшиц, В. А. Шевелев, И. С. Лишанский, И. В. Баланина, Высокомолек. соед., *A18*, 2299, 1976.
5. А. Г. Зак, Н. А. Кузнецова, И. С. Лишанский, З. А. Рогова, А. А. Смолянский, Высокомолек. соед., *A16*, 886, 1974.
6. Ю. Я. Готлиб, М. И. Лифшиц, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., *A17*, 1360, 1975.
7. Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов, Акуст. ж., *9*, 301, 1963.
8. Т. И. Хазанович, Высокомолек. соед., *5*, 112, 1963.
9. C. Ronca, G. Allegra, J. Chem. Phys., *63*, 4105, 1975.
10. Л. П. Бубнова, Л. Л. Бурштейн, Б. И. Штаркман, Высокомолек. соед., *A16*, 2029, 1974.
11. В. П. Будгов, А. М. Лобанов, Высокомолек. соед., *A16*, 622, 1974.
12. Ю. Я. Готлиб, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., *A18*, 1971, 1976.
13. Д. Эмсли, Д. Финей, Л. Сатклифф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т. 1, «Мир», 1968, стр. 503.
14. Д. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, «Мир», 1964, стр. 136.
15. L. Reeves, W. Schneider, Trans. Faraday Soc., *54*, 314, 1958.
16. Г. С. Денисов, Докторская диссертация, Ленинград, ЛГУ, 1974.

INFLUENCE OF THE HYDROGEN BONDS NETWORK ON PROTON-MAGNETIC RELAXATION IN SOLUTIONS OF COPOLYMERS OF ACRYLIC AND METHACRYLIC ACIDS WITH STYRENE

*Gotlib Yu. Ya., Lifshits M. I., Shevelev V. A.,
Lishanskit I. S., Balanina I. V.*

Summary

It has been found that formation of the fluctuation network of hydrogen bonds leads to decrease of intramolecular mobility defining the rates of longitudinal and transverse magnetic relaxation of protons. The influence of the fluctuation network increases with decreasing temperature, which can be associated with increased life-time of hydrogen bonds. The life-time of a hydrogen bond has been estimated. The influence on the intramolecular mobility of the networks formed by chemical cross-links, hydrogen bonds and Van-der-Waals contacts or entanglements is compared. It is suggested that the main factor defining the change of intramolecular mobility during network formation is the increased mutual local density of the units. Unlike the network of chemical cross-links, the fluctuation network does not set permanent limits on the motion of chain units, which can be considered to be isotropic during the time of the order of T_2 .