

УДК 541.64:536.7

**ПОДВИЖНОСТЬ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИМЕРА
И РАСТВОРИТЕЛЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИГЕКСАДЕЦИЛАКРИЛАТ —
ТОЛУОЛ В ОБЛАСТИ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ**

**Борисова Т. И., Лифшиц М. И., Чичагова Е. Р.,
Шевелев В. А., Шибаев В. Н.**

В области обратимого гелеобразования исследованы температурные зависимости коэффициента самодиффузии растворителя D и времена спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации протонов в системе полигексадецилакрилат — толуол. Показано, что переход в гель сопровождается резким уменьшением амплитуды сигнала свободной индукции и времени T_2 полимера, что связано с торможением движения макромолекул. Закономерности изученных величин для протонов растворителя указывают на различие взаимодействий с полигексадецилакрилатом ароматического (толуол) или алифатического (декан, цетан) растворителей. Сходные по структуре с боковыми цепями полигексадецилакрилата алифатические растворители встраиваются в кристаллитные образования геля, тогда как толуол вытесняется ими.

Для полимеров гребнеобразного строения, каковым является полигексадецилакрилат (ПА-16), характерно сильное дисперсионное взаимодействие между длинноцепочечными алифатическими боковыми группами. Вследствие этого возникает ориентационный порядок в боковых группах ПА-16 в разбавленных растворах [1, 2], кристаллизация в блочном состоянии [3—5] и структурообразование в растворах с концентрацией выше 0,3—0,5 вес.% полимера с образованием термообратимых гелей [6, 7].

Ранее [8] методами протонной и диэлектрической релаксации и электропроводности мы изучили закономерности процессов, связанных с подвижностью молекул полимера и растворителя в области температур, близких к гелеобразованию. Исследовали растворы ПА-16 в алифатическом растворителе (*n*-декане), сходном по химическому строению с боковыми цепями полимера. В данной работе мы применили метод ЯМР для оценки подвижности молекул полимера и растворителя в термообратимом гелеобразовании в системе ПА-16 — толуол и сопоставили наблюдаемые явления с аналогичными процессами в системе ПА-16 — декан. Такое сравнительное исследование молекулярной подвижности в гелях гребнеобразного полимера в алифатическом и ароматическом растворителях дает возможность получить информацию о характере взаимодействия полимера и растворителя при гелеобразовании (особенно в момент перехода гель — раствор), которое и определяет структурную организацию геля.

ПА-16 охарактеризован в работе [7]. Растворители, кроме дейтерированного толуола, имели марку х.ч. Времена спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации протонов полимера определяли в растворах ПА-16 в дейтерированном толуоле- D_8 (содержание основного вещества 99,8%, степень замещения изотопом 99,4%). Концентрация полимера в растворах составляла от 5 до 40 вес.%. Определение времени T_2 протонов растворителей проводили в растворах с концентрацией ПА-16 от 5 до 25 вес.%. Измерения выполняли на импульсном ЯМР-релаксометре с частотой резонанса 18,6 MHz в интервале температур -25° — $+50^{\circ}$. Для определения T_1 и T_2 использовали соответственно двухимпульсные последовательности 90° , τ , 90° и 90° , τ , 180° , где τ — временной интервал между импульсами. Постоянны времена релаксации

T_1 и T_2 определяли по наклону зависимостей

$$\ln[1-A(\tau)/A_0] = -\tau/T_1 \quad \text{и} \quad \ln[A'(\tau)/A'_0] = -\tau/T_2$$

(A и A' – амплитуды сигналов свободной индукции и эха соответственно, а A_0 и A'_0 – их равновесные значения)

Коэффициент самодиффузии D толуола определяли методом спинового эха [9] по наклону зависимости $\ln[A'_0/A'(\tau)]/2\tau = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{3}\gamma^2G^2D\tau^2$, построенной как функция τ^2 при градиенте магнитного поля $G=1,3 \text{ Гс/см}$ (собственная относительная неоднородность поля магнита порядка 10^{-6}). Здесь γ – гиромагнитное отношение. Величину градиента определяли при использовании в качестве эталона коэффициента самодиффузии молекул воды ($2,2 \cdot 10^{-5} \text{ см}/\text{с}$ при 25° [10]).

Зависимости логарифмов T_1 и T_2 протонов полимера от обратной температуры для растворов ПА-16 в толуоле- D_8 при различных концентрациях приведены на рис. 1. Обращает на себя внимание асимметрия v-образных кривых $\lg T_1$ от $1/T$ и резкое уменьшение в относительно узком интервале величины постоянной времени T_2 . Оба эффекта связаны с гелеобразованием растворов, которое при исследованных концентрациях происходит, по данным ДТА, в интервале $-5 - +8^\circ$ (рис. 2).

Значительно меньший наклон низкотемпературных участков зависимостей $\lg T_1$ от $1/T$ свидетельствует об увеличении ширины спектра времен корреляции внутримолекулярных движений при переходе раствор – гель.

Причиной асимметрии области минимума T_1 может быть смена преобладающего молекулярного механизма спин-решеточной релаксации при гелеобразовании. Так, в состоянии раствора спин-решеточная релаксация обусловлена мелкомасштабным внутримолекулярным движением, которое представляется как переориентация боковых цепей (на долю которых приходится подавляющее число протонов), происходящая за счет поворотной изомеризации в боковой и главных цепях. В геле такая форма движения возможна лишь для так называемых проходных цепей, которые, согласно модели строения гелей данного типа [5, 11], соединяют узлы макромолекулярной сетки, образуемые кристаллитами или их ассоциатами. Для боковых цепей, входящих в кристаллиты, существует лишь анизотропная локальная форма движения (допускаемая их гексагональной укладкой) подобная той, которая обуславливает спин-решеточную релаксацию в блочном кристаллическом ПА-16 [12].

Постоянная времени спин-спиновой релаксации T_2 в растворах определяется вкладами молекулярных движений всех типов, в том числе крупномасштабных, т. е. таких, чьи времена корреляции зависят от молекулярной массы, причем вклады больших времен корреляции преобладают [13]. Падение времени T_2 при переходе раствор – гель примерно на полтора порядка обусловлено резким торможением молекулярного движения. Температуры гелеобразования, определенные по пересечению касательных к участникам кривых $\lg T_2$ от $1/T$ с различным наклоном, хорошо соответствуют температурам перехода раствор – гель при разных концентрациях, найденным методом ДТА (рис. 2).

Переход раствор – гель сопровождается также резким падением (более чем в 2 раза) амплитуды наблюдаемого сигнала свободной ядерной индукции от протонов полимера (рис. 1, кривая 5). Это явление также может быть объяснено структурой гелей данного типа. Время спин-спиновой релаксации протонов боковых групп, образующих кристаллиты, оказывается $\sim 10^{-5} \text{ с}$, т. е. соизмеримо со временем нечувствительности приемника после действия 90° -ного импульса. В результате часть сигнала не может быть обнаружена. Это и приводит к значительному уменьшению амплитуды сигнала, который связан теперь преимущественно с протонами основной или боковых цепей, находящихся вне кристаллитов.

Ранее [8] аналогичный эффект мы наблюдали для протонов растворителя в системе ПА-16 – декан, где он был обусловлен потерей подвижности

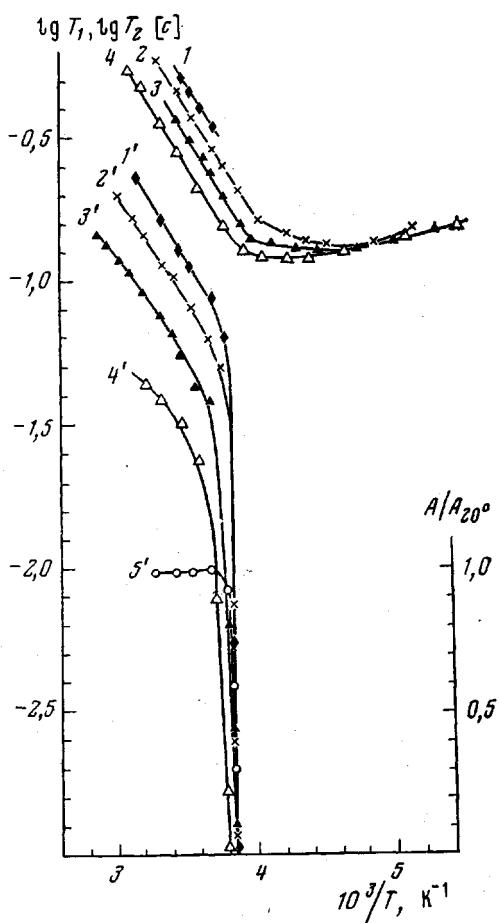


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости $\lg T_1$ (1–4) и $\lg T_2$ (1'–4') от обратной температуры для протонов полимера при концентрации ПА-16 в растворе в толуоле- d_8 5 (1, 1'), 10 (2, 2'), 20 (3, 3') и 40 вес.% (4, 4'); 5 – относительное изменение амплитуды сигнала свободной индукции в растворе с концентрацией 20 вес.% от обратной температуры

Рис. 2. Зависимость температуры гелеобразования растворов ПА-16 в толуоле по данным ДТА (1) и по температурным зависимостям T_2 в растворах ПА-16 в толуоле- d_8 (2)

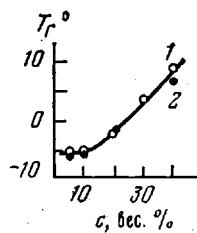


Рис. 2

части молекул растворителя (резким уменьшением T_2), связанного с кристаллитами (включенного, встроенного в них). В то же время подобный эффект не обнаружен для протонов растворителя в системе ПА-16 – толуол, что наводит на мысль о меньшей иммобилизации толуола при гелеобразовании в этой системе.

Однако при исследовании температурной зависимости коэффициента поступательной диффузии толуола в растворе при разной концентрации ПА-16 обнаружено резкое его уменьшение в точке гелеобразования (рис. 3), подобное тому, что ранее наблюдалось нами в системе ПА-16 – декан [8] и связывалось со стерическим влиянием возникающей полимерной сетки.

Различия в релаксационном поведении, свидетельствующие о специфике взаимодействия с полимером ароматического и алифатического растворителей в условиях гелеобразования растворов ПА-16, обнаружены при изучении температурных зависимостей времени T_2 для протонов указанных растворителей (рис. 4). Из рис. 4 видно, что для растворов ПА-16 в толуоле при всех исследованных концентрациях время T_2 резко увеличивается при температурах гелеобразования, тогда как для растворов ПА-16 в декане и цетане наблюдается обратное изменение.

Обнаруженные эффекты могут быть объяснены различной степенью связывания растворителей при формировании специфической полимерной сетки геля. Действительно, для времени T_2 растворителя в системе полимер – растворитель (независимо от того, в каком состоянии находится си-

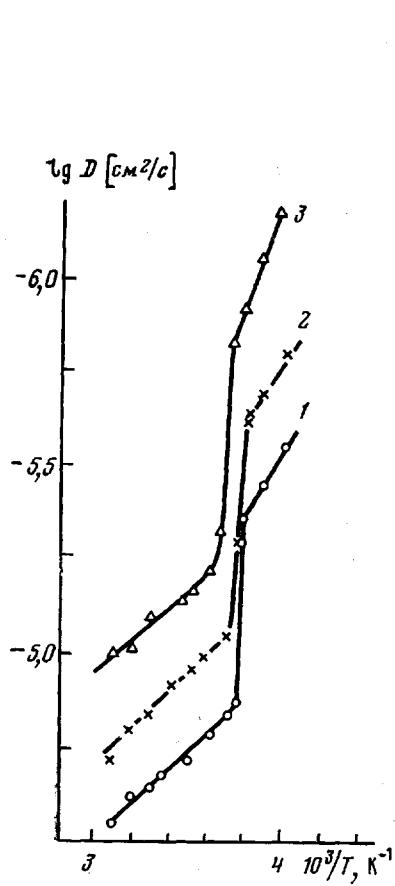


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости логарифма коэффициента поступательной са-
модиффузии толуола в системе ПА-16 – толуол при концентрации
полимера 5 (1), 15 (2) и 25 вес.-% (3)

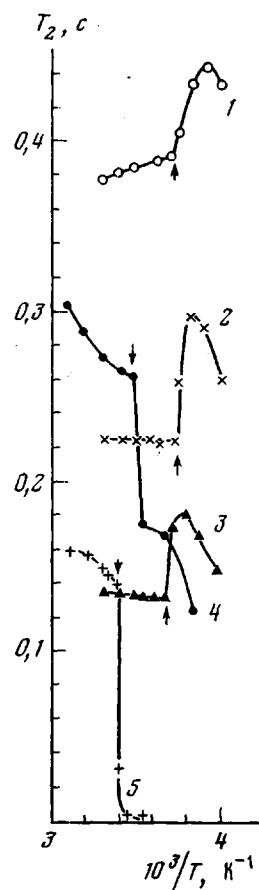


Рис. 4

Рис. 4. Температурные зависимости времени T_2 растворителей в
растворах ПА-16 в толуоле (1–3), декане (4) и цетане (5). Кон-
центрация ПА-16, вес.-%: 1 – 5, 2 – 15, 3 – 25, 4 – 20 и 5 – 6

стема (гомогенного раствора или геля)) при условии быстрого обмена между молекулами, находящимися в сольватном слое («связанный» растворитель) и вне его («свободный» растворитель), справедливо соотношение

$$\frac{1}{T_2} = (1-\alpha)/T_{2\text{ своб}} + \alpha/T_{2\text{ связ}},$$

где $T_{2\text{ своб}}$ и $T_{2\text{ связ}}$ – соответственно время T_2 «свободного» и «связанного» с макромолекулами растворителя, а α – доля «связанного» растворителя. Условие быстрого обмена $\tau \ll T_{2\text{ связ}}, T_{2\text{ своб}}$, где τ – среднее время жизни молекулы растворителя в связанном состоянии. Это условие выполняется для растворов полимеров практически всегда, если только связь растворителя с макромолекулами не носит специфического характера (комплекс с переносом заряда, водородная связь). Поскольку времена корреляции растворителя в свободном состоянии меньше, чем в связанном, где они определяются подвижностью кинетических элементов полимерной цепи, то $T_{2\text{ связ}} \ll T_{2\text{ своб}}$ (обычно на 2–3 порядка). Следовательно, основной вклад в наблюдаемую величину T_2 вносит второй член приведенного выше соот-

ношения

$$\frac{1}{T_2} \simeq N_s \rho / T_{2 \text{ связ}}$$

где N_s — число молекул растворителя, связанных в среднем с мономерным звеном макромолекулы, а ρ — мольное отношение полимер : растворитель.

Как уже отмечалось, при гелеобразовании происходит потеря подвижности макромолекул, ведущая к еще большей иммобилизации связанного с полимером растворителя. Об этом свидетельствует резкое уменьшение коэффициента поступательной диффузии молекул растворителя при температуре гелеобразования (рис. 3), которое тем больше, чем больше концентрация полимера.

Если при гелеобразовании доля связанного (или иммобилизованного) растворителя существенно не меняется, то экспериментально наблюдаемое время T_2 должно уменьшаться. И наоборот, если происходит вытеснение связанного растворителя за счет замены контактов полимер — растворитель на контакты полимер — полимер, то можно ожидать возрастания T_2 .

Результаты, приведенные на рис. 4, показывают, что гелеобразование растворов ПА-16 в толуоле приводит к вытеснению (уменьшению доли) связанного растворителя в результате образования цепями ПА-16 кристаллитов, играющих роль узлов полимерной сетки. В этой системе эффект уменьшения доли связанного растворителя при гелеобразовании настолько велик, что значительно перекрывает эффект иммобилизации его макромолекул сеткой.

При гелеобразовании растворов ПА-16 в алифатических растворах наблюдается обратный эффект (T_2 уменьшается). Это указывает на то, что в геле доля связанного растворителя во втором случае значительно выше, чем в первом. Преобладание эффекта связывания для алифатических растворителей может быть объяснено возможностью подстройки к кристаллитам молекул растворителя сходной природы. Однако наряду со связанным растворителем, который может обмениваться со свободным, часть молекул алифатического растворителя включается (встраивается) в кристаллиты и теряет способность к обмену. Об этом свидетельствует отмеченный выше эффект уменьшения амплитуды сигнала индукции от протонов растворителя при гелеобразовании в системе ПА-16 — декан.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию:
7 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A11, 132, 1969.
2. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. Б. Корнеева, П. М. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Высокомолек. соед., A14, 1737, 1972.
3. В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., B13, 4, 1971.
4. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 127.
5. Р. В. Тальрозе, Ю. К. Овчинников, Л. А. Штейнберг, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., B15, 289, 1973.
6. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., A13, 410, 1971.
7. В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A10, 216, 1968.
8. А. И. Артухов, Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Д. А. Дмитриченко, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., A17, 2552, 1975.
9. H. L. Carr, E. M. Purcell, Phys. Rev., 94, 630, 1954.
10. D. W. McCall, D. C. Douglass, E. W. Anderson, J. Chem. Phys., 31, 1555, 1959.
11. В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Л. В. Владимиров, Н. А. Платэ, С. И. Бандурян, М. М. Иовлева, Высокомолек. соед., A17, 298, 1975.
12. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. А. Шевелев, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A13, 2332, 1971.
13. Т. Н. Хазанович, Высокомолек. соед., 5, 112, 1963.

**MOBILITY OF POLYMER AND POLYMER-SOLVENT INTERACTION
IN POLYHEXA DECYLACRYLATE-TOLUENE SYSTEM
WITHIN GEL FORMATION REGION**

*Borisova T. I., Lifshits M. I., Chichagova Ye. R.,
Shevelev V. A., Shibayev V. P.*

S u m m a r y

Within reversible gel formation region the temperature dependences of self-diffusion coefficient D of a solvent as well as the time of spin-lattice T_1 and spin-spin T_2 relaxation of protons in the system of polyhexadecylacrylate-toluene have been studied. It was shown that the transition into gel state is accompanied by the sharp decrease of free induction signal and of the time T_2 of the polymer that is related with a braking of motion of macromolecules. The regularities of magnitudes, studied for protons of the solvent, show the difference of interactions of polyhexadecylacrylate with aromatic (toluene) or with aliphatic (decan, cetan) solvents. Aliphatic solvents that are structure-similar to the side chains of polyhexadecylacrylate, are built into crystallites of gel while the toluene is forced by them.
