

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1980

УДК 541.64:543.422.23:547.458.82

## ОСОБЕННОСТИ ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ МОЛЕКУЛ РАСТВОРИТЕЛЯ И СТРУКТУРА АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Пименов Г. Г., Маклаков А. И., Орешников В. М.,  
Михелева Н. В., Марченко Г. Н., Кузнецов Ю. А.,  
Капитонова Н. А.*

Изучена поперечная ЯМР-релаксация ацетона в концентрированных растворах нитратов целлюлозы с содержанием азота 11,9 и 13,5% в интервале от  $-100$  до  $80^\circ$ . При помощи многоимпульсных экспериментов показано, что протонная релаксация растворителя определяется неусредненным диполь-дипольным взаимодействием с протонами макромолекул, входящих в структурные образования. Быстрая релаксация ацетона в растворах высокозатонного нитрата целлюлозы объясняется их кристаллическим расслоением.

Измерения времен ядерной магнитной релаксации в растворах используют для изучения молекулярного движения как низкомолекулярного компонента, так и полимера. Действительно, в большинстве случаев наблюдаемые времена релаксации определяются характером и интенсивностью молекулярных перестроек. Однако в гетерогенных системах, а также в системах, способных к структурированию, ЯМР-релаксация молекул низкомолекулярного вещества часто определяется наличием небольшого количества быстрорелаксирующего растворителя [1, 2]. Тщательный анализ релаксации позволяет выяснить природу быстрорелаксирующей доли низкомолекулярного компонента.

Нитраты целлюлозы с содержанием азота 13,5 (НЦ-1) и 11,9% (НЦ-2) были получены из хлопковой целлюлозы и содержали примесь железа в количестве 0,025 и 0,027% соответственно. Для приготовления растворов использовали ацетон марки ч.д.а. Нитраты целлюлозы обезвоживали при температуре  $70^\circ$  и давлении  $5 \cdot 10^{-2}$  тор. Растворы готовили непосредственно в стеклянных пробирках, а концентрацию полимера  $w_2$  (в весовых долях) определяли весовым методом. Перед измерениями образцы выдерживали при температуре  $70^\circ$  в течение 4 час.

Времена ЯМР-релаксации измеряли на лабораторном импульсном когерентном спектрометре с резонансной частотой протонов  $22 \text{ мГц}$ . Для определения времени поперечной релаксации  $T_2$  использовали метод Хана при неоднородности поля магнита  $0,1 \text{ Г/см}$ . Для выяснения природы отдельных вкладов в скорость поперечной магнитной релаксации были проведены измерения эффективных времен  $T_{2\text{eff}}$  в зависимости от интервала  $\tau$  в импульсных последовательностях Карра – Парселла – Мейбума – Гилла ( $90_x^\circ - \tau - 180_y^\circ - 2\tau - 180_y^\circ - \dots$ ) и Мансфельда – Уо (MW-4) ( $90_x^\circ - \tau - 90_y^\circ - 2\tau - 90_y^\circ - \dots$ ). Величина  $\tau$  менялась от 30 до  $10^4 \text{ мкс}$ . Коэффициенты самодиффузии  $D$  определяли при помощи метода импульсных градиентов магнитного поля [3].

Спад поперечной намагниченности изученных образцов во всем исследуемом интервале концентраций ( $w_2 = 0,24–0,77$ ) и температур от  $-100$  до  $80^\circ$  состоит из быстрорелаксирующей и медленнорелаксирующей частей, отличающихся по времени  $T_2$  на порядок и более. Получаемые из спадов значения относительного содержания ядер, релаксирующих с коротким  $T_2 \sim 15–40 \text{ мкс}$ , соответствуют количеству протонов НЦ. Таким образом, быстрорелаксирующая часть спада относится к протонам НЦ и в данной статье не обсуждается, а медленнорелаксирующая, имеющая экспоненциальную форму, представляет затухание поперечной намагниченности молекул ацетона.

**Растворы низкоазотного нитрата целлюлозы.** На рис. 1 приведены температурные зависимости времен  $T_2$  молекул ацетона для растворов НЦ-2 различной концентрации.

Характерной особенностью рассматриваемых зависимостей является наличие ярко выраженного плато, положение и протяженность которого зависит от концентрации полимера. Для образцов с содержанием полимера менее 0,6 наблюдается даже некоторое уменьшение измеряемых времен релаксации с ростом температуры. Подобные зависимости имеют место в «двуихфазных» (с точки зрения ЯМР) системах, в которых «фазы»  $a$  и  $b$  характеризуются различными временами релаксации  $T_{2a}$  и  $T_{2b}$  [4] или

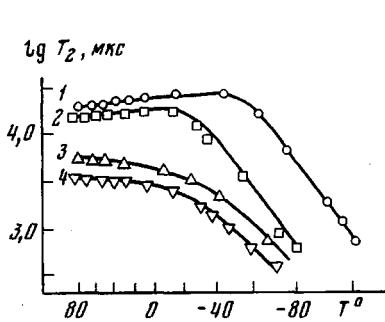


Рис. 1

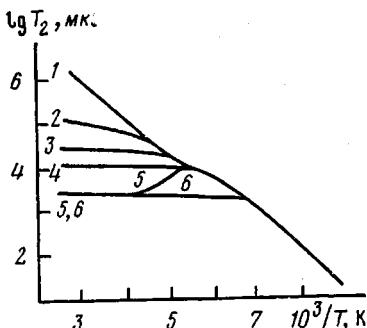


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости времени  $T_2$ , для молекул ацетона в растворах НЦ-2 разной концентрации: 1 – 0,46; 2 – 0,57; 3 – 0,67; 4 – 0,77

Рис. 2. Теоретические зависимости времен поперечной релаксации  $T_{2a}$  (1) и  $T_2$  (2-6):  $P=1000$  (2, 3), 100 (4-6);  $T_{2b}=100$  (2, 4), 20 мкс (3, 5, 6);  $E_b=8$  (2-5), 6 ккал/моль (6)

резонансными частотами  $\omega_a$  и  $\omega_b$  [5]. Если относительное содержание (населенность)  $P_b$  быстрорелаксирующей «фазы»  $b$  невелико (порядка 0,05 и менее), то экспериментально она не наблюдается, и во всей области температур измеряется лишь одно время релаксации. Однако эта фаза оказывает влияние на измеряемые времена релаксации  $T_2$  и их температурную зависимость. Конкретный вид температурных зависимостей времени поперечной релаксации определяется многими факторами и может быть получен теоретически, исходя из предполагаемой модели обмена молекулами между «фазами».

В случае, когда «фазы» различаются только временами релаксации, наблюдаемое  $T_2$  может быть вычислено по соотношению [4]

$$T_2^{-1} = \frac{1}{2} \{ T_{2b}^{-1} + T_{2a}^{-1} + t_a^{-1} + t_b^{-1} - [(T_{2b}^{-1} - T_{2a}^{-1}) + (t_b^{-1} - t_a^{-1})^2 + 4(t_a t_b)^{-1}] \}^{1/2}, \quad (1)$$

где  $t_a$  и  $t_b$  – времена жизни молекул растворителя в «фазах»  $a$  и  $b$ . Используя выражение (1), мы рассчитывали температурные зависимости  $T_2$  для нескольких вариантов. В качестве меняющихся параметров брали отношение времен жизни в фазах  $P=t_a/t_b$ , время  $T_{2b}$ , а также энергия активации  $E_b$ , которая определяет время жизни в «фазе»  $b$ , а следовательно, и скорость молекулярного обмена по уравнению

$$t_b = \tau_0 \exp(E_b/RT) \quad (2)$$

Время  $T_{2b}$  предполагается независящим от температуры, а  $T_{2a}$  подчиняется обычному соотношению

$$T_{2a}^{-1} = \frac{1}{3} \langle \Delta \omega^2 \rangle [3\tau_a + 5\tau_a/(1+\omega^2\tau_a^2) + 2\tau_a/(1+4\omega^2\tau_a^2)], \quad (3)$$

в котором  $\omega$  — резонансная частота, второй момент  $\langle \Delta \omega^2 \rangle = 10^{10} \text{ rad}^2 \cdot \text{с}^{-2}$ , а время корреляции молекулярного движения  $\tau_a$  меняется по активационному закону (2) с энергией  $E_a = 4 \text{ ккал/моль}$ , предэкспоненциальный множитель  $\tau_0$  в обоих случаях взят равным  $10^{-13} \text{ с}$ .

Рассчитанные температурные зависимости времени  $T_2$  (рис. 2) по своему виду сходны с экспериментально наблюдаемыми для растворов НЦ. Существенное допущение, которое сделано при расчетах, что  $T_{2b}$  остается постоянным, приводит к возникновению плато на температурных зависимостях. В области плато осуществляется быстрый обмен «фазами» ( $t_a \ll T_{2a}$  и  $t_b \ll T_{2b}$ ), и наблюдаемое время может быть вычислено по простому соотношению

$$T_2^{-1} = P_a T_{2a}^{-1} + P_b T_{2b}^{-1} \approx P_b T_{2b}, \quad (4)$$

где  $P_a$  и  $P_b$  — населенности «фаз», а  $P_a + P_b = 1$ . В действительности как  $T_{2b}$ , так и населенность «фазы»  $b$  могут меняться с температурой.

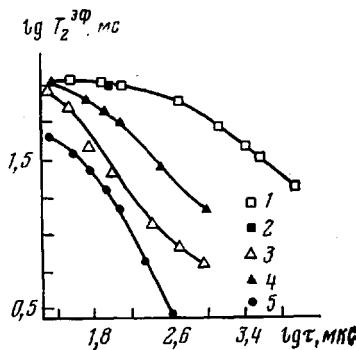


Рис. 3. Зависимость от интервала  $\tau$  времени  $T_2^{3\Phi}$ , измеряемого методом Карра — Парселла — Мейбума — Гилла (1, 3) и MW-4 (2, 4, 5) для растворов НЦ-2 с концентрацией 0,67 (1, 2) и 0,57 (3, 4) и НЦ-1 с концентрацией 0,46 (5)

Таким образом, предположение о существовании в растворах НЦ некоторой доли молекул ацетона с коротким  $T_{2b}$  качественно объясняет наблюдавшиеся изменения времени релаксации  $T_2$  с температурой. Однако как показали исследования зависимости измеряемых времен  $T_2^{3\Phi}$  от интервала  $\tau$  в импульсных последовательностях Карра — Парселла — Мейбума — Гилла и Мансфельда — Уо, спад поперечной намагниченности в исследуемых объектах определяется не только наличием быстрорелаксирующей «фазы» [6], но и диффузионным затуханием в неоднородном поле примесей железа, которые содержатся в продуктах НЦ.

Типичные зависимости  $T_2^{3\Phi}$  от  $\tau$  в логарифмических координатах приведены на рис. 3 для растворов НЦ-2 с концентрацией 0,57 и 0,67. Измерения проведены при температуре 25°, соответствующей области плато на рис. 1. Влияние  $\tau$  на  $T_2^{3\Phi}$  существенно различно для сравниваемых образцов. Во-первых, для раствора с большей концентрацией последовательность импульсов MW-4 эффективнее удлиняет измеряемые времена, чем серия Карра — Парселла — Мейбума — Гилла, а для образца с  $w_2 = 0,57$  наоборот. Во-вторых, зависимость  $T_2^{3\Phi}$  от  $\tau$  для раствора меньшей концентрации практически исчезает при достаточно малых  $\tau$ . Эти экспериментальные факты могут быть объяснены, если считать, что в области плато скорость поперечной релаксации ацетона определяется тремя вкладами

$$\frac{1}{T_2} = \frac{P_a}{T_{2a}} + \frac{P_b}{T_{2b}} + \frac{1}{T_2'}, \quad (5)$$

где  $1/T_2'$  — представляет диффузионный вклад в затухание поперечной намагниченности, зависящий от конфигурации градиента магнитного поля, создаваемого примесями, и коэффициента самодиффузии молекул ацетона.

Проанализируем возможную зависимость от  $\tau$  отдельных вкладов в поперечную ЯМР-релаксацию, исходя из теоретических работ Уо [7] и Грюндера [8]. Прежде всего укажем на принципиальное отличие им-

пульсных последовательностей Карра – Парселла – Мейбума – Гилла и Мансфельда – Уо друг от друга, состоящее в том, что первая воздействует на ту часть гамильтониана, которая вызывает неоднородное уширение резонансной линии, а вторая способна усреднять все взаимодействия, в том числе и диполь-дипольные. Этот вывод относится к так называемым идеальным последовательностям, когда время импульсов  $t_i$  намного меньше интервала  $\tau$ . Однако если  $t_i$  становится сравнимым с  $\tau$ , то последовательность Карра – Парселла – Мейбума – Гилла также оказывает заметное влияние на средний гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия [8] и, следовательно, измеряемое время поперечной релаксации.

Воздействие импульсных последовательностей на затухание поперечной намагниченности зависит от интенсивности теплового движения молекул. При изотропном движении, характеризуемом временем корреляции  $\tau_c$ , эффективность импульсных последовательностей проявляется при  $\tau \ll \tau_c$ . Поэтому первый вклад, характеризующий поперечную релаксацию в «фазе»  $a$ , не должен зависеть от  $\tau$ , поскольку из температурных измерений времени продольной магнитной релаксации  $T_1$  растворителя в этих образцах установлено, что время корреляции  $\tau_a$  молекулярного движения основной массы растворителя удовлетворяет неравенству  $\omega_0 \tau_a \ll 1$ , т. е.  $\tau_a < 10^{-8}$  с  $\ll \tau$ .

Влияние  $\tau$  на время  $T_{2b}$  следует ожидать при условии  $\tau_b \geq \tau \leq T_{2b}$ , т. е. время между импульсами должно быть сравнимо с временами  $\tau_b$  и  $T_{2b}$ . Причем, поскольку  $T_{2b}$  определяется диполь-дипольным взаимодействием между резонирующими ядрами, то второй вклад существенно может измениться только под действием импульсной последовательности Мансфельда – Уо, усредняющей эти взаимодействия. Третий диффузионный член уменьшается под действием обеих рассматриваемых последовательностей, но при одном и том же значении  $\tau$  серия Карра – Парселла – Мейбума – Гилла более эффективна, чем серия Мансфельда – Уо. Зависимость последнего вклада от  $\tau$  в первой серии, как известно, является квадратичной, если градиент магнитного поля линеен и одинаков по всему образцу.

Из проведенного выше анализа становится понятной различная зависимость  $T_{2b}^{(0)}$  от  $\tau$  для растворов НЦ-2. В образцах с концентрацией 0,57 и менее основной вклад в затухание поперечной намагниченности в области плато вносит диффузионный член. Он же определяет и небольшое уменьшение времени  $T_2$  с ростом температуры, наблюдаемое на рис. 1 и обусловленное увеличением коэффициента самодиффузии молекул ацетона при нагревании. В образцах с концентрацией 0,67 и выше наряду с диффузионным затуханием существенный вклад дает обмен с быстрорелаксирующей «фазой», поэтому последовательность Мансфельда – Уо оказывается для них более эффективной.

Для выяснения природы быстрорелаксирующей «фазы», а также характера молекулярного движения ацетона в ней необходимо количественно оценить величину  $T_{2b}$ . К сожалению, имеющиеся экспериментальные данные не позволяют этого сделать. Тем не менее некоторые сведения о природе этой «фазы» могут быть получены из концентрационной зависимости скорости релаксации  $1/T_2$  в области плато, приведенной на рис. 4. Согласно соотношению (4), величина  $1/T_2$  в этой области определяется относительным содержанием «фазы»  $b$ , если допустить постоянство  $T_{2b}$  в небольшом интервале концентраций полимера в растворе. Поэтому приведенная зависимость качественно отражает изменение населенности  $P_b$  от  $w_2$ . Обращает на себя внимание резкий излом этой зависимости при  $w_2 = 0,62 - 0,64$ .

Усиление концентрационной зависимости скорости релаксации свидетельствует об образовании короткорелаксирующей «фазы» в этой области составов. Значение концентрации, соответствующее резкому увеличению скорости релаксации, близко к  $w_2 = 0,66$ , при котором наблюдается [9] максимум интегральной теплоты растворения нитрата целлюлозы со сте-

пенью замещения 2,26 в ацетоне, а температура стеклования меняет свою концентрационную зависимость [10]. Авторы работы [9] считают, что при этой концентрации происходит образование энергетически насыщенного сольватного слоя, когда одна молекула ацетона приходится на одну  $\text{ONO}_2$ -группу. Следовательно, быстрорелаксирующая «фаза» появляется, когда молекул ацетона оказывается недостаточно для нейтрализации всех полярных межмолекулярных связей макроцепей, что в свою очередь способствует образованию в растворах долгоживущих надмолекулярных структур.

**Растворы высокоазотного нитрата целлюлозы.** Результаты измерений времени  $T_2$  методом Хана для растворов НЦ-1 даны на рис. 5. Характер температурных зависимостей  $T_2$  в растворах НЦ-1 весьма существенно меняется с концентрацией. Наиболее сложный вид этих зависимостей наблюдается для образцов с  $w_2=0,39$ , у которого можно отметить четыре области изменения  $T_2$  с повышением температуры. Кроме того, времена  $T_2$  в растворах НЦ-1 в несколько раз короче, чем в растворах НЦ-2 при одинаковых концентрациях и температуре. Например, при температуре  $25^\circ$  и  $w_2=0,46$  они отличаются на порядок и равны 2 и  $22,4 \text{ мс}$  соответственно для НЦ-1 и НЦ-2.

Для выяснения причин столь быстрой релаксации в растворах НЦ-1 были измерены коэффициенты самодиффузии  $D$  при  $25^\circ$ , которые непосредственно характеризуют поступательную подвижность молекул ацетона. Оказалось, что во всех случаях значение  $D$  ацетона в растворах высокоазотного НЦ выше, чем в растворах низкоазотного НЦ. Так, в образце НЦ-1 с  $w_2=0,46$   $D=1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , а для раствора НЦ-2 той же концентрации  $D=0,7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Исходя из результатов диффузионных измерений было сделано предположение о фазовой неоднородности растворов НЦ с термодинамической точки зрения: в растворах высокоазотного НЦ некоторая доля полимера находится в упорядоченной фазе, а остальная часть образует раствор несколько меньшей концентрации, чем это следует из исходных навесок ацетона и НЦ. Поэтому измеряемые коэффициенты самодиффузии в растворах НЦ-1 оказываются выше, чем для НЦ-2 при одинаковых общих концентрациях.

Предположение о существовании упорядоченной фазы в растворах НЦ-1 подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа. На рентгенограмме, полученной при комнатной температуре для раствора НЦ-1 с  $w_2=0,46$ , проявляется дополнительный дифракционный рефлекс при угле  $25,6^\circ$ , в отличие от раствора НЦ-2 той же концентрации, для которого наблюдается лишь аморфное гало с максимумом при  $20,5^\circ$ . Значение угла  $25,6^\circ$ , совпадает с положением меридионального рефлекса для азотникислых эфиров целлюлозы, изученных в работе [11] рентгенографическим методом.

Возникновение упорядоченной фазы в растворах высокоазотного НЦ является проявлением кристаллического расслоения и связано с наличием достаточно большого числа тринитратных звеньев, способных к кристаллизации. Эта фаза с весьма развитой микропористостью, присущей эфирам целлюлозы вообще, становится источником быстрой поперечной магнитной релаксации ацетона, обусловленной, по-видимому, неусредненным до нуля межмолекулярным диполь-дипольным взаимодействием со стороны макромолекул, о чем свидетельствует сильная зависимость  $T_2^\Phi$  от  $\tau$  в последовательности Мансфельда — Уо, приведенная на рис. 3 для одного из образцов.

Предлагаемая модель позволяет также объяснить сложный вид температурных зависимостей времени  $T_2$  на рис. 5. Низкотемпературный рост  $T_2$  в области I вызван размораживанием поступательно-вращательных движений молекул ацетона как целого. В области II происходит замедление роста  $T_2$  из-за обмена молекулами растворителя между фазами и вы-

ход температурной зависимости на плато. Последующее увеличение времени  $T_2$  на участке III связано с пестрением термическим разрушением упорядоченной фазы, температура которого зависит, как видно из рис. 5, от концентрации полимера в образце. После исчезновения упорядоченной фазы спад поперечной намагниченности в области IV определяется главным образом диффузионным затуханием. При достаточно малых концентрациях полимера, например  $w_2=0,24$ , упорядоченная фаза не образуется, а поэтому участки II и III на температурных зависимостях не наблюдаются.

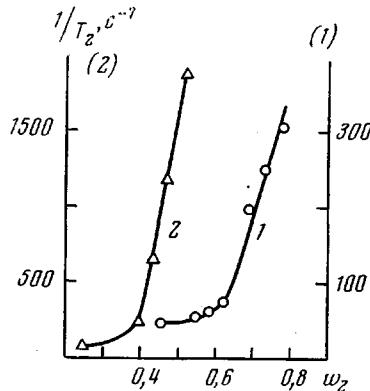


Рис. 4

Рис. 4. Концентрационная зависимость скорости поперечной релаксации ацетона в растворах НЦ-2 (1) при  $25^\circ$  и НЦ-1 (2) при  $-80^\circ$

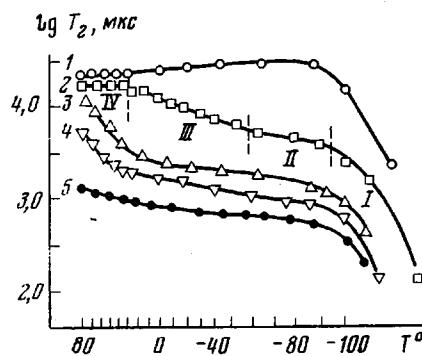


Рис. 5

Рис. 5. Температурные зависимости времени  $T_2$  для молекул ацетона в растворах НЦ-1 разной концентрации: 1 - 0,24; 2 - 0,39; 3 - 0,43; 4 - 0,46; 5 - 0,52

Если считать, что в области плато II скорость релаксации определяется главным образом количеством упорядоченной фазы, то из концентрационной зависимости  $1/T_2$  от  $w_2$  может быть определена критическая концентрация образования упорядоченной фазы. На рис. 4, кривая 2, приведена такая зависимость при  $T=-80^\circ$ . Экспериментальные точки, соответствующие области плато II, хорошо укладываются на прямую, пересечение которой с осью абсцисс дает значение критической концентрации, равное 0,37.

Подводя итог обсуждению полученных в этой работе экспериментальных данных можно утверждать, что причина быстрой поперечной магнитной релаксации в концентрированных растворах нитратов целлюлозы связана с образованием стабильных во времени структурных образований, в случае высококоазотного НЦ оно, видимо, обусловлено кристаллическим расположением. В результате появляются микропоры, в которых не происходит полного усреднения диполь-дипольных взаимодействий поступательно-вращательным движением только молекул растворителя. Величина неусредненной части будет зависеть от размеров микропор, а поэтому всю систему нужно рассматривать как «многофазную» с различными временами релаксации  $T_{2i}$ . Минимальное значение  $T_{2i}$  имеют молекулы ацетона в порах, размеры которых сравнимы с диаметром молекулы растворителя, и оно может быть оценено из неусредненной части локального магнитного поля по методу моментов [12]. Допуская быстрое изотропное вращение молекулы ацетона вблизи неподвижного протона на расстоянии их молекулярных радиусов, было получено  $T_{2i}^{\text{min}} \approx 170 \text{ мкс}$ . Значения  $T_{2i}$  имеют, видимо, достаточно широкое распределение, поэтому зависимость  $T_{2i}^{\text{av}}$  наблюдается и при  $\tau > 170 \text{ мкс}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Resing, Advanc. Molec. Relax. Proc., 1, 109, 1967.
2. H. Pfeifer, MMR — Basic Principles and Progress, 7, 53, 1972.
3. Б. Д. Скирда, А. Г. Стежко, Г. Г. Пименов, Приборы и техника эксперимента, 1976, № 3, 131.
4. J. R. Zimmerman, W. E. Brittin, J. Phys. Chem., 61, 1328, 1957.
5. D. E. Woessner, J. Chem. Phys., 35, 41, 1961.
6. J. A. Glasel, K. H. Lee, J. Amer. Chem. Soc., 96, 970, 1974.
7. J. S. Waugh, C. H. Wang, L. M. Huber, R. L. Vold, J. Chem. Phys., 48, 622, 1968; Дж. Уо, Новые методы ЯМР в твердых телах, «Мир», 1978.
8. W. Gründer, L. Wiss, Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Math.-naturwiss. Reihe, 23, 466, 1974.
9. Д. И. Гальперин, Л. И. Мусеев, Коллоидн. ж., 19, 167, 1957.
10. Г. А. Сорокин, Высокомолек. соед., A13, 608, 1971.
11. В. Н. Сюткин, О. С. Леликов, Л. Е. Угевский, Л. И. Слуцкер, С. Н. Данилов, Высокомолек. соед., A18, 1733, 1976.
12. E. R. Andrew, R. G. Eades, Proc. Roy. Soc., A216, 398, 1953.

---

### FEATURES OF NMR-RELAXATION OF SOLVENT MOLECULES AND STRUCTURE OF ACETONE SOLUTIONS OF CELLULOSE NITRATES

*Pimenov G. G., Maklakov A. I., Oreshnikov V. M., Mikheleva N. V.,  
Marchenko G. N., Kuznetsov Yu. A., Kapitonova N. A.*

#### Summary

The diametrical NMR-relaxation of acetone in concentrated solutions of cellulose nitrates with content of nitrogen 11.9 and 13.5% in the range from  $-100^\circ$  up to  $80^\circ$  has been studied. It was shown with the aid of multiimpulse experiment that the proton relaxation of the solvent is determined by the non-averaged dipole-dipole interaction with protons of macromolecules included into structural formations. The fast relaxation of acetone in solutions with high nitrogen content was explained by the crystallic segregation of these solutions.

---