

УДК 541.64:543.422.23:547.458.82

ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И СЕГМЕНТАЛЬНОЕ ДВИЖЕНИЕ НИТРОЦЕЛЛЮЗЫ В РАСТВОРЕ

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

Изучена поперечная и продольная магнитная релаксация растворов нитратов целлюлозы (НЦ) с содержанием азота 13,5 и 11,9% в дейтерированном ацетоне в интервале температур $-100 - +70^\circ$ для двух концентраций (34 и 50 вес.%) полимера. Двухкомпонентность спадов поперечной намагниченности указывает на структурную неоднородность НЦ в растворе. Наблюдаемые минимумы на температурных зависимостях времен спин-решеточной релаксации в лабораторной T_1 и вращающейся системах координат обусловлены сегментальным движением в рыхлоупакованных областях растворов. Проведена оценка вклада медленных движений в спектр времен корреляции при температурах минимума T_1 . Полученные значения энергии активации сегментального движения в неупорядоченных областях свидетельствуют о преимущественном колебательно-вращательном механизме сегментального движения НЦ.

Предыдущие исследования [1] растворов нитратов целлюлозы (НЦ) в ацетоне импульсным методом ЯМР обнаружили сильную зависимость скорости поперечной магнитной релаксации низкомолекулярной компоненты от молекулярной подвижности полимерных цепей и позволили высказать предположение об их неоднородности. Поэтому представляло интерес изучить молекулярное движение макроцепей НЦ в аналогичных растворах. С этой целью в данной работе изучена протонная ЯМР-релаксация НЦ, растворенной в дейтерированном ацетоне.

Для приготовления растворов использовали ацетон- D_6 с содержанием основного вещества 99,8%, полученный из Ленинградского отделения Всесоюзного объединения «Изотоп». Методика приготовления растворов и характеристика нитратов целлюлозы с содержанием азота 13,5 (НЦ-1) и 11,9% (НЦ-2) даны в работе [1].

Измерения времен ЯМР-релаксации проводили на импульсном когерентном спектрометре с рабочей частотой 22 МГц. Времена поперечной магнитной релаксации T_2 определяли по спаду свободной индукции в достаточно однородном поле магнита, время T_1 — по восстановлению продольной намагниченности двухимпульсной методикой $180^\circ - \tau - 90^\circ$ или $90^\circ - \tau - 90^\circ$, а эффективное время $T_{2\alpha}$ — с помощью импульсной последовательности Мансфельда — Уо ($MW - 4 - 90_x^\circ - \tau - (90_y^\circ - 2\tau)^n$) при $\tau = 10$ мкс. Используемые при обсуждении времена спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат T_{10} измеряли методом спин-локинга при напряженности радиочастотного поля $H_1 = 21$ Гс. Ниже приводятся результаты исследования растворов двух концентраций (34 и 50 вес.%) полимера.

Обсуждение ЯМР-релаксации НЦ в растворе целесообразно начать с анализа спадов поперечной намагниченности. До некоторой температуры, зависящей от концентрации и степени нитрования НЦ, спад свободной индукции имеет гауссову форму, а выше появляется медленно релаксирующая часть, близкая по форме к лоренцевой экспоненте. Для растворов НЦ-2, например, спад свободной индукции может быть представлен суммой экспонент гауссова и лоренцева типа

$$A(t) = P_b \exp(-t^2/T_{2b}^2) + P_a \exp(-t/T_{2a}), \quad (1)$$

где P_a и P_b — доли (населенности) ядер, релаксирующих с характеристическими временами T_{2a} и T_{2b} . Для растворов НЦ-1 быстро релаксирующая часть спада при высоких температурах аппроксимируется не одной, а двумя гауссовыми экспонентами с характеристическими временами T_{2b} и T_{2c} . Справедливость такого разложения спада свободной индукции под-

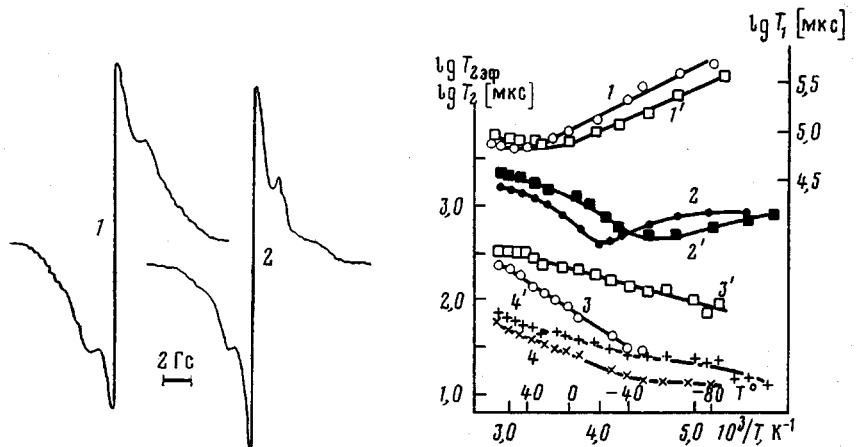


Рис. 1

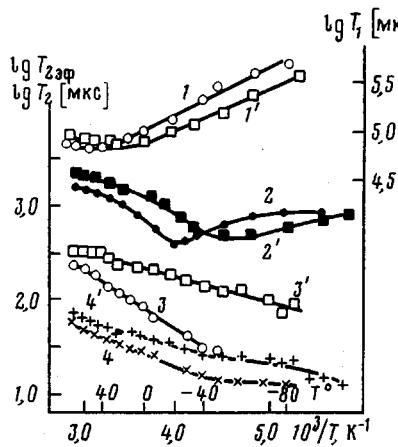


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЯМР широких линий для растворов НЦ-2 (1) и НЦ-1 (2) в дейтерированном ацетоне при 15° и концентрации 50%

Рис. 2. Температурные зависимости продольного T_1 ($1'$, 1), эффективного $T_{2\text{эф}}$ ($2'$, 2) и поперечных T_{2a} ($3'$, 3), T_{2b} ($4'$, 4) времен релаксации НЦ-2 в растворах с концентрацией 50% (1–4) и 34% (1'–4')

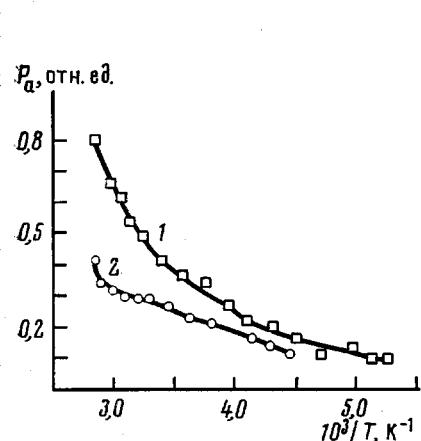


Рис. 3

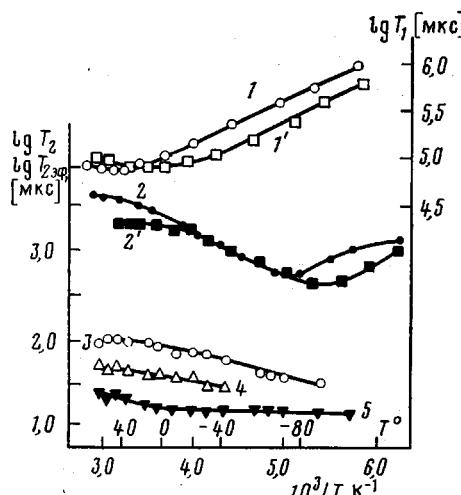


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость населенности длинной компоненты спада от $1/T$ для растворов НЦ-2 с концентрацией 34% (1) и 50% (2)

Рис. 4. Температурные зависимости T_1 (1, 1'), $T_{2\text{эф}}$ (2, 2') и T_2 (3–5) для растворов НЦ-1 с концентрацией 50% (1–5) и 34% (1', 2')

тврждают спектры ЯМР широких линий, которые записываются в виде первой производной линии поглощения ЯМР и являются более чувствительными к изменению формы линии. Примеры этих спектров приведены на рис. 1, из которого видна двухкомпонентность линии ЯМР для НЦ-2 и трехкомпонентность для НЦ-1 в растворе. Результаты графического разделения наблюдавших спадов свободной индукции приведены на рис. 2–4 в виде температурных зависимостей времен поперечной релаксации и соответствующих им населенностей.

Остановимся вначале на возможных причинах сложности спада свободной индукции или спектров ЯМР широких линий, которые неоднократно обсуждались в литературе [2, 3]. Исключая химическую неэквивалентность резонирующих ядер и анизотропию молекулярного движения, приводящие к отклонению спада свободной индукции от лоренцевой экспоненты, основ-

ными причинами явной многокомпонентности сигналов ЯМР являются молекулярно-массовая или структурная неоднородность полимеров.

Сложность сигналов ЯМР НЦ в растворе не связана с их полидисперсностью, так как аналогичные спектры ЯМР широких линий и спада свободной индукции наблюдаются и для фракционированных образцов НЦ с содержанием азота 13% и степенями полимеризации 1097 и 756. На это же указывает зависимость населенностей от концентрации и температуры.

Структурная неоднородность формально приводит к различию спектров времен корреляции τ молекулярного движения по образцу. Участок макромолекулы, входящий в i -тое структурное образование, характеризуется своим спектром времен корреляции $F_i(\tau)$. Наличие различных $F_i(\tau)$ по образцу и приводит к многокомпонентности сигналов ЯМР.

Следует подчеркнуть, что явная двух- и трехкомпонентность спада свободной индукции не может быть связана с существованием спектра времен корреляции, обусловленного участием магнитных ядер в различных модах движения, присущих длинноцепочечным молекулам [4, 5]. Действительно, при наличии нормированной функции $F(\tau)$, конкретный вид которой зависит от модели движения и может быть получен в явном виде для простых форм движения [6], спад поперечной намагниченности может быть записан в виде [7]

$$A(t) = \exp \left\{ -\langle \omega^2 \rangle \int_0^\infty \tau^2 [\exp(-t/\tau) - 1 + t/\tau] F(\tau) d\tau \right\}, \quad (2)$$

где $\langle \omega^2 \rangle$ — второй момент жесткой решетки.

Таким образом, спад свободной индукции представляет собой произведение, а не сумму в общем случае бесконечного числа экспоненциальных функций разных типов. Анализ выражения (2) показывает, что для тех τ , для которых выполняется неравенство

$$\langle \omega^2 \rangle F(\tau) \tau^2 \ll 1, \quad (3)$$

соответствующая экспонента получается лоренцева типа, а при обратном неравенстве — гауссова типа.

С целью практического использования соотношения (2) его можно несколько упростить, если условие (3) заменить на менее строгое

$$\langle \omega^2 \rangle F(\tau) \tau^2 < 1 \quad (4)$$

В этом приближении спад намагниченности может быть представлен произведением только двух экспонент гауссова и лоренцева типа

$$A(t) = \exp \left\{ -\langle \omega^2 \rangle t \int_0^{\tau'} \tau F(\tau) d\tau \right\} \exp \left\{ -\langle \omega^2 \rangle t^2 \int_{\tau'}^\infty F(\tau) d\tau \right\}, \quad (5)$$

где τ' — граничное время корреляции, удовлетворяющее условию $\langle \omega^2 \rangle F(\tau') \tau'^2 = 1$. Характеристические времена лоренцевой (L) и гауссовой (Γ) экспонент равны соответственно

$$T_{2L} = \frac{1}{\langle \omega^2 \rangle \int_0^{\tau'} \tau F(\tau) d\tau} \quad \text{и} \quad T_{2\Gamma} = \frac{2}{\langle \omega^2 \rangle \int_{\tau'}^\infty F(\tau) d\tau} \quad (6)$$

Часть спектра времен корреляции $\int_{\tau'}^\infty F(\tau) d\tau$, которая дает вклад в гауссову экспоненту, часто называют неусредняемой движением частью ди-поля-дипольного взаимодействия [3]. Если она мала, то $T_{2\Gamma} \gg T_{2L}$, и спад свободной индукции будет иметь лоренцеву форму, в противном случае — гауссову.

Двухкомпонентность спада свободной индукции растворов НЦ-2 указывает на существование в них областей с различной молекулярной подвижностью. Как известно, в концентрированных растворах полимеров вообще [8] и эфирах целлюлозы в частности [9] образуются надмолекулярные структуры различной степени упорядоченности и времени жизни. Упорядоченные образования обладают меньшей молекулярной подвижностью и дают вклад в быстро релаксирующую часть спада, а рыхлоупакованные области НЦ с более развитым сегментальным движением — в медленно релаксирующую с временем T_{2a} и населенностью P_a . Относительная доля более подвижной фазы зависит от концентрации раствора и постепенно возрастает с нагреванием, как видно из рис. 3. Следовательно, с повышением температуры происходит разрушение надмолекулярных структур, и те упорядоченные образования, времена жизни которых сравнимы или меньше T_{2b} при данной температуре, начинают давать вклад в медленно затухающую часть спада.

С ростом температуры увеличивается интенсивность молекулярного движения как в рыхлоупакованных, так и в упорядоченных областях растворов НЦ-2, о чем свидетельствует возрастание времен T_{2a} и T_{2b} (рис. 2). Для характеристики движения в фазах a и b могут быть введены некоторые корреляционные функции с эквивалентными им спектрами времен корреляции $F_a(\tau_i)$ и $F_b(\tau_i)$, отыскание которых и является одной из основных задач релаксационных методов исследования.

Наивероятнейшие времена корреляции τ_i спектров находятся из температурных зависимостей времен спин-решеточной релаксации в лабораторной и вращающейся системах координат. Кстати, время $T_{2\alpha\phi}$ можно рассматривать, в известном приближении [10], как время спин-решеточной релаксации [11] в системе координат, вращающейся с угловой скоростью $\omega_1 = \pi/4t$, равной $7,85 \cdot 10^4$ рад/с при $t=10$ мкс. Продольная релаксация в лабораторной системе координат изучаемых систем описывается одним временем T_1 , что обусловлено выполнением условий быстрого обмена намагниченностью между фазами по механизму спиновой диффузии. Релаксация во вращающейся системе координат оказалась неэкспоненциальной, поэтому время $T_{2\alpha\phi}$ определялось по времени уменьшения сигнала в e раз. Из рис. 2 видно, что температурные зависимости T_i имеют широкий асимметричный минимум, положение которого зависит от концентрации раствора. Высокотемпературная ветвь минимума более пологая, чем низкотемпературная. Этот факт указывает на наложение двух релаксационных процессов, которые могут быть разрешены более низкочастотными методами. Действительно, слабое разделение релаксационных процессов наблюдается на температурных зависимостях $T_{2\alpha\phi}$, так как эффективная частота ω_1 метода $T_{2\alpha\phi}$ на три порядка ниже эффективной частоты ω_0 метода T_1 , равной $13,8 \cdot 10^7$ рад/с. Однако четкого разнесения минимумов, соответствующих различным релаксационным процессам, не происходит и на температурных зависимостях $T_{2\alpha\phi}$ из-за наличия широких спектров времен корреляции этих процессов, с одной стороны, и изменения населенности фаз с увеличением температуры, с другой. Наблюдаемый минимум $T_{2\alpha\phi}$ обусловлен главным образом сегментальным движением в рыхлоупакованных областях.

Температуры, при которых наблюдаются минимумы времен T_1 , T_{10} и $T_{2\alpha\phi}$ для изучаемых растворов, приведены в табл. 1. Из условия наблюдения минимумов найдены наивероятнейшие времена корреляции сегментального движения в фазе a , которые равны $4,46 \cdot 10^{-9}$, $0,89 \cdot 10^{-8}$ и $6,4 \cdot 10^{-6}$ с соответственно для T_1 , T_{10} и $T_{2\alpha\phi}$. Исходя из аррениусовой зависимости времен τ_i от температуры, определены энергии активации сегментального движения в рыхлоупакованных областях, которые также приведены в табл. 1.

Детальный количественный анализ сегментального движения вряд ли возможен, поскольку к настоящему времени не разработана методика получения конкретных спектров времен корреляции $F(\tau_i)$ из релаксационных данных по ЯМР. Тем не менее, зная наивероятнейшее время корреляции сегментального движения, можно выяснить применимость

известных функций распределения $F(\tau_i)$ для описания этого движения, сопоставляя экспериментальные значения времен T_{2a} с теоретически вычисленными по соотношению (5). В качестве пробного распределения $F(\tau_i)$ была взята функция Фуосса – Кирквуда [12], широко используемая для описания релаксационного поведения полимеров

Таблица 1

Экспериментальные данные, относящиеся к сегментальному движению НЦ в растворе

НЦ	Концентрация раствора, %	Температура минимума,			T_{2a}		E , кДж/моль	$\int_0^\infty F(\tau)d\tau \cdot 10^2$
		T_1	T_{10}	$T_{2\text{эфф}}$	при температуре минимума, мкс	T_1		
НЦ-1	34	12	-65	-88	150	75	29	1,4
	50	40	-55	-75	100	55	32	3,1
НЦ-2	34	22	-35	-56	240	120	48	0,6
	50	52	-2	-20	190	70	69	0,9

Значения времена релаксации $T_{2\text{Л}}$, $T_{2\Gamma}$, и T_{2e} , рассчитанные в зависимости от параметра ширины распределения времен корреляции Фуосса – Кирквуда

$$F(s) = \frac{\beta}{\pi} \cos\left(\beta \frac{\pi}{2}\right) \frac{\operatorname{ch}(\beta s)}{\cos^2\left(\beta \frac{\pi}{2}\right) + \operatorname{sh}^2(\beta s)}, \quad s = \ln \tau/\tau_a,$$

где β – параметр ширины распределения. Рассчитанные с помощью соотношений (6) характеристические времена $T_{2\text{Л}}$ и $T_{2\Gamma}$ для различных значений параметра β при двух наивероятнейших временах τ_a , соответствующих минимуму T_1 и T_{10} , сведены в табл. 2. Второй момент жесткой

Таблица 2

Значения времен релаксации $T_{2\text{Л}}$, $T_{2\Gamma}$, и T_{2e} , рассчитанные в зависимости от параметра ширины распределения времен корреляции Фуосса – Кирквуда

Времена релаксации, мкс	$\tau_a \cdot 10^6$, с	Параметр ширины β						
		0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$T_{2\Gamma}$	4,46	210	480	1200	3700	–	–	–
$T_{2\text{Л}}$	4,46	120	230	370	780	–	–	–
T_{2e}	4,46	95	190	340	750	–	–	–
$T_{2\Gamma}$	0,89	60	80	95	205	440	1300	–
$T_{2\text{Л}}$	0,89	33	39	43	45	53	73	178
T_{2e}	0,89	26	32	37	43	52	73	178

решетки $\langle \omega^2 \rangle$ при расчетах был взят равным $63 \cdot 10^8$ рад²с⁻², что составляет 80% от общего второго момента, измеренного для нитратов целлюлозы при низких температурах методом ЯМР широких линий. Из анализа этой таблицы могут быть сделаны следующие выводы. Если распределение не слишком широкое ($\beta > 0,7$), то спад свободной индукции имеет практически лоренцеву форму, так как $T_{2\Gamma} \gg T_{2\text{Л}}$. При более широком распределении ($\beta < 0,7$) спад свободной индукции является произведением экспонента гауссова и лоренцева типа, причем $T_{2\Gamma} > T_{2\text{Л}}$, а для характеристики затухания поперечной намагниченности можно ввести время T_{2e} , в течение которого амплитуда спада свободной индукции уменьшается в e раз.

По данным табл. 2 был построен график зависимости T_{2e} от параметра β для различных τ_a , который использовали затем для нахождения β по экспериментальным значениям T_{2a} . Определенные таким образом величины β при температурах минимума T_1 и T_{10} сильно отличаются друг от друга, причем более низким температурам, соответствующим минималь-

ным значениям $T_{1\phi}$, отвечают большие значения β , чем для температур минимума T_1 . Так, например, для раствора НЦ-2 с концентрацией 34% были получены значения параметра β , равные 0,96 и 0,55 соответственно для температур -35 и 22° . Подобное изменение параметра β указывает на расширение спектра времен корреляции с повышением температуры, что вряд ли может найти разумное физическое объяснение. Отсюда следует заключить, что введением одиночного широкого спектра времен корреляции типа Фуосса – Кирквуда невозможно согласовать наблюдаемые значения времен T_{2a} при различных температурах, для которых известны τ_n , по измерениям времен спин-решеточной релаксации.

Качественное объяснение наблюдаемых экспериментальных результатов может быть дано с привлечением более сложного спектра времен корреляции, состоящего по крайней мере из двух составляющих со своими наивероятнейшими временами τ_{n1} и τ_{n2} , что отражает множественность релаксационных переходов в полимерах. Быстрый релаксационный процесс с τ_{n1} определяется сегментальным движением участков макромолекул в рыхлоупакованных областях раствора, а медленный процесс с τ_{n2} относится к переориентации всего участка, концы которого входят в упорядоченные области, и, следовательно, корреляционный спектр последнего процесса определяется перестройкой надмолекулярных образований. Быстрый релаксационный процесс дает основной вклад по весу в общий корреляционный спектр и определяет спин-решеточную релаксацию в лабораторной и врачающейся системе координат, а медленный релаксационный процесс контролирует поперечную магнитную релаксацию. Поэтому определяемые из минимумов T_1 , $T_{1\phi}$ и $T_{2a\phi}$ значения τ_n соответствуют наивероятнейшим временам корреляции быстрого процесса.

Определить наивероятнейшие времена τ_{n2} из эксперимента не удается, поскольку вклад медленного релаксационного процесса в спин-решеточную релаксацию мал и не проявляется отчетливо на температурных зависимостях T_1 , $T_{1\phi}$ или $T_{2a\phi}$. Можно лишь оценить долю медленного релаксационного процесса в общем корреляционном спектре рыхлоупакованных областей, если считать, что эта часть спектра дает вклад в гауссову экспоненту выражения (5) и она главным образом определяет измеряемое время T_{2a} . Такую оценку, по-видимому, правильнее всего сделать из значений T_{2a} в минимуме T_1 , так как вклад высокочастотного спектра в скорость поперечной релаксации в данном случае гораздо меньше, чем в точках минимума $T_{1\phi}$ или $T_{2a\phi}$. Подставляя экспериментальные значения T_{2a} в соотношения (6), определили относительные вклады медленного

релаксационного процесса $\int_0^\infty F(\tau) d\tau$, которые включены в табл. 1. Видно, что этот вклад в среднем в рыхлоупакованных областях равен 10^{-2} .

Результаты исследования растворов НЦ-1 представлены на рис. 4. На этом рисунке опущены температурные зависимости времен поперечной релаксации для раствора с концентрацией 34%, поскольку они аналогичны приведенным для концентрации 50%. Рассмотрим особенности релаксационного поведения растворов НЦ-1 в сравнении с НЦ-2. Во-первых, температуры появления медленно затухающей части спада минимумов T_1 , $T_{1\phi}$ и $T_{2a\phi}$ в растворах НЦ высокой степени нитрования существенно ниже, чем для низкой степени нитрования при одних и тех же концентрациях (табл. 1). Во-вторых, спад свободной индукции в растворах НЦ-1 более сложен и начиная с температуры -40° для 50%-ного раствора выявляется его трехкомпонентность. Эти экспериментальные факты согласуются с ранее высказанным предположением [1] о фазовом микрорасслоении растворов НЦ-1. При таком расслоении концентрация рыхлоупакованной фазы становится существенно меньше, чем общая концентрация раствора, поэтому сегментальная подвижность в ней фиксируется методами ЯМР гораздо раньше, чем в растворах НЦ-2, где такого фазового расслоения не происходит.

Обращает на себя внимание еще одно отличие растворов НЦ с высоким содержанием азота. Значения T_{2a} в точках минимума T_1 и $T_{1\phi}$, т. е.

при одинаковых наивероятнейших временах корреляции быстрых процессов, в 1,3 (34 вес.%) и в 1,6 раза (50 вес.%) короче для НЦ-1, чем для НЦ-2 в растворе, что обусловлено различием вкладов медленного релаксационного процесса в общий спектр (табл. 1). Эти вклады могут служить показателем анизотропии сегментального движения, поэтому можно говорить о большей анизотропии этого движения в рыхлоупакованных областях растворов НЦ-1 высокой степени нитрования.

При изучении сегментального движения в полимерах возникает вопрос о преимущественном механизме этого движения [13]: поворотно-изомерном или крутильно-колебательном. В первом случае движение происходит с преодолением потенциальных барьеров внутреннего вращения и, следовательно, энергия активации зависит от высоты этих барьеров; во втором — путем накопления крутильных колебаний, а эффективная энергия активации этого процесса определяется межмолекулярным взаимодействием и может быть представлена в виде

$$E = E_\eta + (1+a)RT,$$

где R — газовая постоянная, $a \approx 1-3$, E_η — энергия активации вязкого течения, которая зависит от концентрации раствора и при разбавлении стремится к энергии активации чистого растворителя. С уменьшением концентрации раствора величина E сегментального движения по первому механизму должна приближаться к значениям внутримолекулярных потенциальных барьеров, разделяющих поворотные изомеры, а по второму — к энергии активации растворителя. Энергии активации сегментального движения, определенные по сдвигу минимумов T_1 , T_{10} и $T_{2\text{эф}}$ приведены в табл. 2. Величина E зависит как от концентрации раствора, так и от степени нитрования НЦ. Наименьшими значениями энергии активации сегментального движения в рыхлоупакованных областях обладают растворы НЦ-1. Однако зависимость от степени нитрования скорее выражает концентрационную зависимость, так как из-за фазового расслоения в растворах НЦ-1 концентрация полимера в рыхлоупакованных областях существенно занижается по сравнению с валовой. Полученные минимальные значения энергии активации (~ 29 кДж/моль) значительно ниже ожидаемых барьеров внутреннего вращения для нитратов целлюлозы [14]. Следовательно, полученные в данной работе результаты указывают на крутильно-колебательный механизм сегментального движения для макроцепей НЦ в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пименов Г. Г., Маклаков А. И., Орешников В. М., Михалева Н. В., Марченко Г. Н., Кузнецов Ю. А., Капитонова Н. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1516.
2. Слоним И. Я., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1966, с. 148.
3. Федотов В. Д., Чернов В. М., Хазанович Т. И. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 919.
4. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Ж. физ. химии, 1949, т. 23, № 5, с. 563.
5. Rouse P. E. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, № 7, p. 1272.
6. Wossner D. E. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, № 1, p. 1.
7. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 407.
8. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. З-е изд. перераб. М.: Химия, 1968, с. 435.
9. Мур В. Р. В кн.: Целлюлоза и ее производные / Под ред. Байклза Н., Сегала Л. М.: Мир, 1974, т. 1, с. 157.
10. Иванов Ю. Н., Провоторов Б. Н., Фельдман Э. Б. Ж. эксперим. и теор. физ., 1978, т. 75, № 5, с. 1847.
11. Grünnder W. Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig. Math.-naturwiss., Reihe, 1974, B. 23, № 5, S. 385.
12. Fuoss R. M., Kirkwood J. G. J. Amer. Chem. Soc., 1941, v. 63, № 2, p. 385.
13. Гоглиб Ю. Я. В кн.: Релаксационные явления в полимерах / Под ред. Бартенева Г. М., Зеленева Ю. В. М.: Химия, 1972, № 7.
14. Панов В. П., Жбанков Р. Г., Евдаков В. П. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 1468.

Казанский государственный
университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
12.XII.1980

**NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION AND SEGMENTAL MOTION
OF NITROCELLULOSE IN SOLUTION**

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

S u m m a r y

The transversal and longitudinal magnetic relaxation of solutions of cellulose nitrates (CN) with content of nitrogen being equal to 13.5 and 11.9% has been studied in deuterated acetone in the $-100 - +70^\circ$ temperature range for two concentrations (34 and 50 weight %) of a polymer. The two-component character of decays of transversal magnetization points out the structural inhomogeneity of CN in solution. The observed minima on the temperature dependences of times of spin-lattice relaxation in laboratory T_1 and rotating coordinate systems are related with segmental motion in loose-packed domains of solutions. The contribution of slow motions into the spectrum of the correlation times at temperatures corresponding to the minimum T_1 is evaluated. The obtained values of the activation energy of segmental motion in non-ordered domains point out the primary vibration-rotation mechanism of segmental motion of CN.