

УДК 541.64:543.422.23

ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ^1H , ВЯЗКОСТЬ И ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИЭФИРАХ

Сазонов А. М., Колобов В. И.

Исследованы температурные зависимости протонной спин-решеточной релаксации T_1 и вязкости в полиэфирах различного состава. Проведена оценка внутримолекулярного вклада и размеров макромолекул в T_1 . Определены энергии активации релаксационных процессов и вязкого течения. Исследованы ПМР-спектры полиэфиров и рассмотрены возможные структурные изменения при повышенных температурах. Предложена методика оценки коэффициентов взаимо- и самодиффузии в системе полизифир — вода.

Изучение физико-химических свойств растворов полиэфиров помимо чисто практического интереса для ряда технологических процессов представляется важным и в теоретическом плане как метод исследования свойств полимерных молекул [1].

Исследовали полиэфиры, представляющие собой гидроксилсодержащий олигобутадиен (I), полиоксипропилендиол (II) и полиоксихлорпропилентриол (III).

Полиэфир I получали методом радикальной полимеризации дивинила, инициируемой перекисью водорода, в среде изопропилового спирта, II — методом равновесной поликонденсации, III — полимеризацией эпихлоргидрина с участием триметилпропана, инициируемой эфиратом трехфтористого бора, в среде четыреххлористого углерода. Некоторые физико-химические характеристики исследованных полиэфиров (степень полимеризации n , M , плотность ρ , вязкость η) приведены в табл. 1.

Вязкость η полиэфиров измеряли на вискозиметре Хепплера, погрешность измерений составляла $\pm 1,5\%$. Измерения T_1 проводили на импульсном спектрометре методом спинового эха, как это описано в работе [2], а также с помощью последовательности импульсов $180^\circ \dots 90^\circ - 180^\circ$, путем измерения времени прохождения эхосигнала через нуль по цифровому хронометру Ф-599. Точность измерения T_1 составляла 3–5%. Колебания температуры в диапазоне 273–293 К в среднем не превышали $\pm 3^\circ$. Измерения ПМР-спектров полиэфиров проводили на ЯМР-спектрометре типа JNM-3 при 298 ± 1 К. Результаты измерений температурных зависимостей η и T_1 и спектров ПМР представлены на рис. 1–3 соответственно.

Экспериментально наблюдаемое в полиэфире время релаксации T_1 на ядрах водорода представляет собой усредненную величину по всем неэквивалентным протонным группам, входящим в состав макромолекулы.

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{эксп}} = \sum_i \frac{p_i}{T_{1i}},$$

где p_i — относительная концентрация i -тых протонных группировок в макромолекуле полиэфира, а T_{1i} — время релаксации протонов в данной группировке.

Величина T_1 зависит от двух вкладов (вращательного и поступательного) и может быть записана в следующем виде:

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{эксп}} = \left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{вр}} + \left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{пост}}$$

Вклад первого слагаемого определяется взаимодействием протонных ядер внутри одной молекулы при ее диффузационном вращении, а второго — межмолекулярным взаимодействием ядер, находящихся в разных молекулах, вследствие наличия у макромолекул поступательной диффузии.

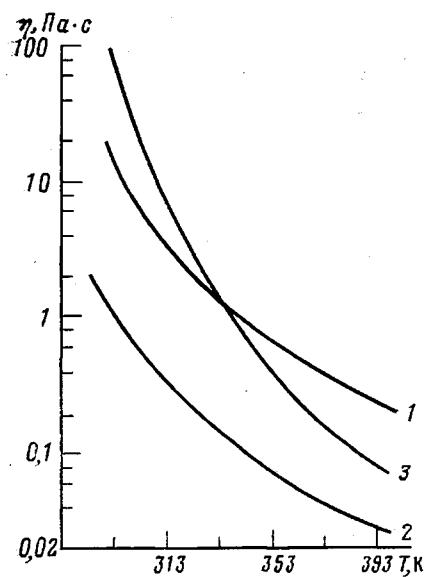


Рис. 1

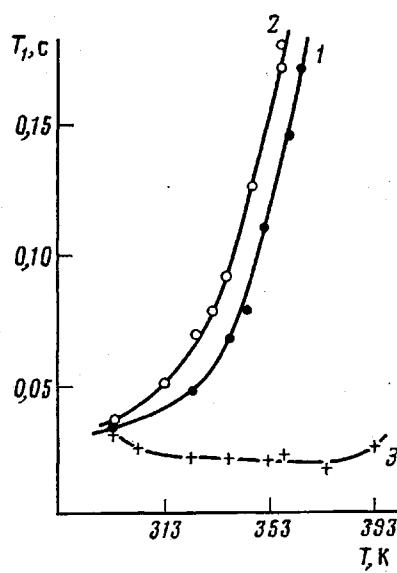


Рис. 2

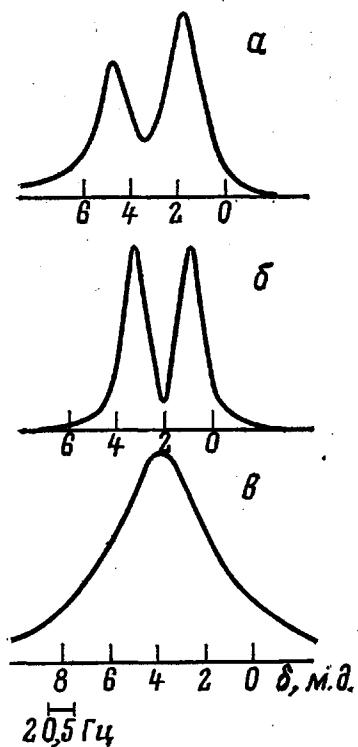


Рис. 3

Рис. 1. Температурные зависимости вязкости полиэфиров I (1), II (2) и III (3)
Рис. 2. Температурная зависимость времени протонной спин-решеточной релаксации полиэфиров I (1), II (2) и III (3)

Рис. 3. Спектры ПМР полиэфиров I (а), II (б) и III (в)
Рис. 4. Зависимость скорости релаксации полиэфиров I (1), II (2) и III (3) от их содержания с в аprotонных растворителях

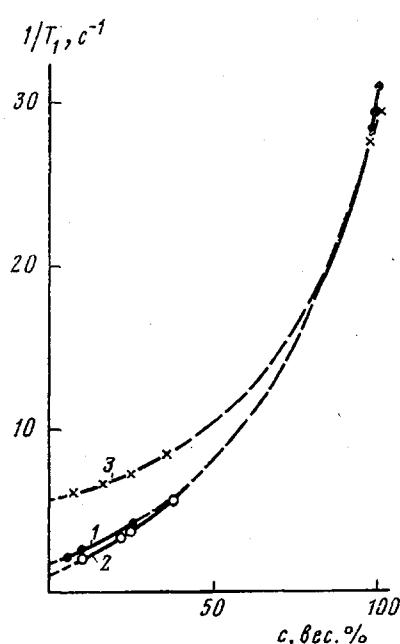


Рис. 4

Таблица 1

Физико-химические параметры исследованных полиэфиров при 293 К

Поли- эфир	Формула	<i>n</i>	<i>M</i> · 10 ⁻²	ρ , г · см ⁻³	η , Па · с
I	$\text{OH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n\text{OH}$	49	27	0,95	12
II	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-[\text{CH}_2-\text{CHO}]_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	49	30	1,00	1
III	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}-[\text{CH}_2-\text{CHO}]_n-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{O}-[\text{CH}_2-\text{CHO}]_n-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{O}-[\text{CH}_2-\text{CHO}]_n-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	3	10	1,35	75

В первом приближении эти вклады можно разделить путем исследования концентрационной зависимости $(1/T_1)_{\text{эксп}}$ в аprotонных растворителях, предполагая, что при бесконечном разбавлении ($c \rightarrow 0$) межмолекулярными взаимодействиями можно пренебречь, и считая

$$\left(\frac{1}{T_1}_{\text{эксп}} \right)_{c \rightarrow 0} \simeq \left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{вр}}$$

Изучение концентрационных зависимостей T_1 в четыреххлористом углероде и D_2O , представленных на рис. 4, показало, что вращательный вклад $(1/T_1)_{\text{вр}}$ возрастает в ряду II—I—III и составляет 3,5; 5,3 и 19,2% от полного времени T_1 соответствующего полиэфира. Очевидно, что увеличение вращательного вклада при прочих равных условиях должно сопровождаться уменьшением размеров молекул. Для проверки этого предположения проведем оценку размеров макромолекул полигифира при их аппроксимации твердой сферой, характеризуемой поляризационным радиусом. Результаты расчета представлены в табл. 2. Поляризационные радиусы r_p определены на основе молекулярной рефракции R_D , которая вычислялась в соответствии с аддитивной схемой по данным групповой рефракции таблиц Фогеля [3]. При расчетах не учитывали инкрементов ряда функциональных групп. Их учет несколько изменяет приведенные результаты, но, по нашей оценке, не больше чем на несколько процентов. Значения r_p (\AA) вычисляли по формуле

$$r_p = \left(\frac{R_D}{4/3\pi N} \right)^{1/3} = 0,735 \cdot R_D^{1/3}$$

Как следует из данных табл. 2, уменьшение вращательного вклада в величину T_1 исследуемых полиэфиров сопровождается ростом их поляризационных радиусов.

К аналогичным результатам приходим при оценке размеров макромолекул полигифиров на основе наблюдаемых значений $(1/T_1)_{\text{вр}}$. Считая, что время корреляции вращательного движения молекулы $\tau_{\text{вр}}$ однозначно связано с временем корреляции Дебая τ_D соотношением $\tau_{\text{вр}} = \tau_D/3$, имеем, согласно работе [4]

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{вр}} = 2\pi\gamma^4\hbar^2 \frac{\eta a^3}{kT} \sum_i r_{ij}^{-6} = 2,59 \cdot 10^{-20} \cdot \frac{\eta a^3}{T} \sum_i r_{ij}^{-6}, \quad (1)$$

где η — вязкость раствора при бесконечном разбавлении, т. е. вязкость растворителя; a — радиус жесткой сферы, которой аппроксимируется молекула в теории дисперсии диэлектрической постоянной Дебая; T — температура; r_{ij} — расстояние между i -тым и j -тым ядрами в молекуле, а сум-

Таблица 2

Вращательный вклад $(1/T_1)_{\text{вр}}$, рефракция R_D , поляризационный радиус r_R , радиус Дебая a и энергии активации E_v , E_{T_1} для исследованных полиэфиров

Полиэфир	$(1/T_1)_{\text{вр}}$	R_D	$r_R \cdot 10^8$	$a \cdot 10^8$	E_v	E_{T_1}
	с^{-1}	$\text{см}^3/\text{г}\cdot\text{ат}$	см		кДж/моль	
I	1,6	679,12	6,46	6,97	49,4	6,7
II	1,0	737,60	6,64	7,20	38,9	—
III	8,6	210,56	4,37	4,71	93,3	13,8

мирование \sum_j проводится по всем ядрам того же вида, что и ядро i , в объеме одной и той же молекулы.

Уравнение (1) позволяет оценить величину a макромолекул полиэфира. Результаты расчета приведены в табл. 2. При вычислении параметра a использовали среднее межъядерное протонное расстояние r_{ij} , рассчитанное на основе рентгенографических данных, считая длины связи в полиэфире равными $R_{\text{C-C}}=1,52 \text{ \AA}$, $R_{\text{C-H}}=1,09 \text{ \AA}$, $R_{\text{C-O}}=1,42 \text{ \AA}$, $R_{\text{O-H}}=0,96 \text{ \AA}$ и $R_{\text{CH}_2}=1,35 \text{ \AA}$ и углы между валентными связями тетраэдрическими [5]. Процедура расчета состояла в следующем: первоначально определяли координаты проекций протонов (x_k, y_k, z_k) мономерного звена молекулы полиэфира в системе XZY с учетом возможных *транс*- и *цисконформаций*, которые предполагали равновероятными. Затем рассчитывали межпротонные расстояния как $r_{ik}=[(x_k-x_i)^2+(y_k-y_i)^2+(z_k-z_i)^2]^{1/2}$ и определяли их среднее значение.

Точность оценки размеров молекул можно повысить и одновременно избежать достаточно приближенных и трудоемких расчетов при вычислении r_{ij} , если одновременно с определением $(1/T_1)_{\text{вр}}$ исследовать спектр ПМР макромолекул при низких температурах, когда тепловое движение не усредняет диполь-дипольного взаимодействия. В этом случае линия ПМР характеризуется величиной второго момента S_2 , который в случае изотропного распределения ядер водорода в молекуле равен

$$S_2 = \frac{9}{20} \gamma^4 \hbar^2 N^{-1} \sum_j r_{ij}^{-6}, \quad (2)$$

где N — общее число протонов в макромолекуле (или мономерном звене).

Из уравнений (1) и (2) без учета взаимодействия протонов с другими магнитными ядрами, входящими в состав макромолекулы, следует, что

$$a = \left[\frac{9kT(T_1^{-1})_{\text{вр}}}{40\pi\eta NS_2} \right]^{1/3} \quad (3)$$

Эта формула включает в себя экспериментально наблюдаемые параметры η , $(T_1^{-1})_{\text{вр}}$ и S_2 ; последний определяется численным интегрированием зарегистрированного в эксперименте контура линии ПМР.

Следует отметить, что, несмотря на высокую вязкость исследуемых полиэфиров, обусловливающую дипольное уширение, в их спектрах ПМР (рис. 3) при комнатной температуре наблюдается разделение линий из-за различного хим. сдвига. Так, в спектре полиэфира I регистрируется сигнал винильных и метиленовых протонов основного мономерного звена (полибутадиен) при 1,7 и 4,8 м.д. соответственно. Спектр ПМР полиэфира II характеризуется симметричным дублетом при 0,90 и 3,28 м.д., обусловленным наличием метильных и метиленовых протонных групп мономерных звеньев. В спектре полиэфира III наблюдается одна уширенная линия при 3,8 м.д. Характер спектров ПМР подтверждает наличие у макромолекул полиэфиров I и II регулярно-линейной структуры и предпола-

гает наличие у полизэфира III разветвленной структуры типа клубок, что наряду с высокой вязкостью приводит к дополнительному уширению линии вследствие квадрупольной релаксации ядер хлора [6].

Анализ температурных зависимостей η и T_1 (рис. 1 и 2) показывает, что в исследованном интервале температур наблюдаемое уменьшение η полизэфиров I и II сопровождается ростом величины T_1 , а в случае полизэфира III T_1 несколько уменьшается и в дальнейшем практически не меняется, хотя макроскопическая вязкость его изменяется в $\sim 10^3$ раз. Наблюдаемые в полизэфирах отклонения экспериментальных зависимостей $T_1=F(\eta, T)$ от теоретических вида $T_1 \sim \text{const} \cdot T/\eta$ обусловлены слабым влиянием высокой макроскопической вязкости, имеющей структурное происхождение, на величину T_1 ; другими словами, величина T_1 определяется более низкой локальной вязкостью («микровязкостью») среды. Наличие такой вязкости в растворах полимеров отмечалось неоднократно, например в работе [7], где этот вывод сделан на основании изучения вторых моментов спектров ПМР ряда макромолекул в аprotонных растворителях.

Энергии активации вязкого течения E_v и релаксационных процессов E_{T_1} (табл. 2), определенные обычным образом (погрешность измерения с учетом экстраполяции составляет не более 1,25 кДж/моль), показывают, что в изученных полизэфирах $E_v > E_{T_1}$. Наблюдаемое различие энергий активации этих процессов в области исследованных температур также говорит о слабом влиянии структурной макровязкости полизэфира на внутримолекулярные движения отдельных макромолекул. Характер изменения $T_1=F(T)$ в полизэфире III свидетельствует о том, что с повышением температуры вследствие увеличения молекулярного движения разветвленных боковых цепей и переориентации протонных группировок основного мономерного звена происходит разворачивание (т. е. укрупнение) молекулярного клубка макромолекулы полизэфира, препятствующее росту T_1 при увеличении температуры.

Хорошо известны трудности, возникающие при измерении коэффициентов взаимодиффузии и самодиффузии в жидких системах с высокой вязкостью. В подобных системах (полизэфирах, эпоксидных смолах, производных целлюлозы и т. д.) макроскопическая вязкость при комнатной температуре $\eta > 10^3$ м·Па·с и коэффициенты диффузии D по порядку величины $\leq 10^{-7}$ см²·с⁻¹. Малые значения D определяют чрезвычайно жесткие требования к измерительной аппаратуре и практически или исключают применение таких методов измерения, как метод пористой перегородки, метод Гуи [8], или ограничивают возможности других методов, например спинового эха. Так как при определении коэффициентов D в таких системах возникают экспериментальные трудности и их значение имеет практический интерес при массопередаче в ряде химико-технологических процессов (сушке, отверждении, принудительной деструкции), становится актуальной надежная теоретическая оценка последних.

Будем рассматривать систему полизэфир – вода как бинарный раствор в рамках теории Хартли – Кранка [9], согласно которой коэффициенты взаимодиффузии определяются уравнениями¹

$$D = \alpha [(1-x) D_{\pi, \nu}^0 + x D_{\nu}^0] \frac{\eta_{\nu}}{\eta}, \quad 0 \leq x < 0,5 \quad (4)$$

$$D = \alpha [x D_{\pi, \nu}^0 + (1-x) D_{\pi}^0] \frac{\eta_{\pi}}{\eta}, \quad 0,5 < x \leq 1, \quad (5)$$

где $\alpha = \partial \ln f_x / \partial \ln x$ – термодинамический фактор, характеризующий отклонение раствора от идеального состояния; f – коэффициент активности полизэфира по шкале мольных долей; x – мольная доля полизэфира; $D_{\pi, \nu}^0$, D_{π}^0 – коэффициент взаимодиффузии первой компоненты при бесконеч-

¹ Подстрочные индексы π и ν означают полимер (полизэфир) и вода соответственно.

Таблица 3:

Температурные зависимости коэффициента самодиффузии глицерина и полизефира, рассчитанные по уравнению (6)

Соединение	$D^* \cdot 10^8$ (см ² ·с ⁻¹) при температуре, К					
	293	298	303	313	323	333
$C_3H_8O_3$	1,25	2,10	3,12	6,24	12,02	22,16
	I 0,15	0,19	—	0,61	1,14	1,93
	II 2,06	2,84	3,79	6,44	10,30	15,07
	III 0,025	0,03	—	0,29	0,43	1,69

Таблица 4

Расчетные значения f^0 и коэффициенты взаимодиффузии в системах глицерин – полизефир с 0,6% H_2O

Система	f^0	D (см ² ·с ⁻¹) при температуре, К	
		298	323
$C_3H_8O_3 - H_2O$	0,200	$1,22 \cdot 10^{-7}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$
I – H_2O	0,070	$2,71 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
II – H_2O	0,068	$0,83 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$
III – H_2O	0,103	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$4,1 \cdot 10^{-8}$

ном разбавлении по отношению ко второй; $D_{\text{п}}^*$, $D_{\text{в}}^*$ – коэффициенты самодиффузии чистых компонент; $\eta_{\text{в}}$, $\eta_{\text{п}}$, η – вязкости воды, полизефира и их растворов соответственно.

Системы полизефир – вода обладают, как отмечалось выше, локальной вязкостью, принципиально не совпадающей с макроскопической вязкостью, измеряемой вискозиметрическими методами. Особенностью применения теории Хартли – Кранка к подобным системам является учет последнего обстоятельства. Физически оправдано, если в уравнениях (3) и (4) положить вязкость системы полизефир – вода η равной локальной вязкости, а вязкости полизефира $\eta_{\text{п}}$ и воды $\eta_{\text{в}}$ считать макроскопическими величинами.

В приближении, которое практически всегда выполняется в реальных бинарных растворах [10]

$$D_{\text{п},\text{в}}^0(x \rightarrow 0) \approx D_{\text{в}}^*$$

$$D_{\text{в},\text{п}}^0(x \rightarrow 1) \approx D_{\text{п}}^*,$$

из уравнений (4) и (5) следует соотношение

$$D_{\text{п}}^* \approx D_{\text{в}}^* \cdot \frac{\eta_{\text{в}}}{\eta_{\text{п}}}, \quad (6)$$

позволяющее оценить величину $D_{\text{п}}^*$ на основе хорошо известных из литературы значений $D_{\text{в}}^*$, $\eta_{\text{в}}$ и экспериментально измеренных величин $\eta_{\text{п}}$. Результаты расчета для исследованных полизефиров и глицерина (системы, близкой к полизефиром) представлены в табл. 3. При вычислениях использованы справочные данные о вязкости воды и глицерина [5], данные определения коэффициента самодиффузии воды из работы [11] и результаты измерений $\eta_{\text{п}}$, выполненных в настоящей работе. По порядку величины расчетные значения D^* близки к опытным. Так, например, для коэффициента самодиффузии глицерина при 299 К методом спинового эха получено значение $(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$ см²·с⁻¹ [12], а расчетная величина при 298 К составляет $2,1 \cdot 10^{-8}$ см²·с⁻¹.

Оценка локальной вязкости в системе полиэфир – вода может быть проведена на основании теоретических представлений, например на основе теории микровязкости или взаимной вязкости [13]. Согласно теории микровязкости, учитывающей дискретность среды, фактор микротрения для поступательного движения молекул воды с радиусом r при их окружении молекулами полиэфира с радиусом R равен

$$f^0 = \left[\frac{3R}{r} + \left(1 + \frac{R}{r} \right)^{-1} \right]^{-1}$$

В качестве радиуса R может быть использован поляризационный радиус $R=r_R$ или a . Результаты расчета f^0 (при вычислениях радиус молекулы воды принят равным $1,38 \cdot 10^{-8}$ см и $R=r_R$) и коэффициента взаимодиффузии в системе полиэфир – вода по уравнению (5), которое в приближении $D_{B,n}^0 (x \rightarrow 1) \approx D_n^*$ и $\alpha \approx 1$ может быть записано в виде

$$D \approx D_n^* \cdot \frac{\eta_n}{f^0 \eta},$$

приведены в табл. 4.

Полученные расчетные значения коэффициента взаимодиффузии оказались одного порядка с известными нам экспериментальными данными. Так, по данным работы [14], коэффициент взаимодиффузии в системе $C_3H_8O_3 - H_2O$ при аналогичных условиях имеет величину порядка $\sim 10^{-7}$ см $^2 \cdot$ с $^{-1}$, а в системе полиэфир – вода [13], близкой по свойствам к системе II – вода, он равен $(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$ см $^2 \cdot$ с $^{-1}$. Это значение несколько больше расчетного ($0,83 \cdot 10^{-6}$ см $^2 \cdot$ с $^{-1}$), это отчасти обусловлено различием сопоставляемых систем и условий эксперимента (293 К, содержание воды 0,65%).

ЛИТЕРАТУРА

- Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 720.
- Сазонов А. М., Жерновой А. И. Заводск. лаб., 1976, т. 42, № 8, с. 990.
- Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974, с. 341.
- Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 551.
- Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. Мищенко К. П., Равделя А. А. Л.: Химия, 1967, с. 176.
- Фрэнк А. Бови. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М.: Химия, 1977, с. 456.
- Слоним И. Я., Успехи химии, 1965, т. 34, № 2, с. 301.
- Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
- Hartley G. S., Crank J. Trans. Faraday Soc., 1949, v. 45, № 9, p. 801.
- Сазонов А. М., Якорев О. П. Ж. физ. химии, 1982, т. 56, № 3, с. 659.
- Simpson J. H., Carr H. Y. Phys. Rev., 1958, v. 111, № 5, p. 1201.
- Farrar T., Беккер Э. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973, с. 153, 164.
- Сазонов А. М., Порай-Кошиц А. Б. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 2, с. 109.
- Молохов А. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ГИАП, 1979, 113 с.

Северо-Западный заочный
политехнический институт

Поступила в редакцию
16.VIII.1982

NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION 1H , VISCOSITY AND DIFFUSIONAL PROCESSES IN POLYETHERS

Sazonov A. M., Kolobov V. I.

Summary

Temperature dependences of protonic spin-lattice relaxation T_1 and viscosity η in polyethers of various composition have been studied. Intramolecular contribution into T_1 and dimensions of macromolecules were evaluated. The activation energies of relaxational processes and viscous flow were determined. PMR spectra of polyethers were studied and possible structural changes observed at elevated temperatures were discussed. The technique of estimation of coefficients of mutual diffusion (selfdiffusion) in polyether – water system was proposed.