

УДК 541.64:543.422.25

Е. Р. Гасилова, В. А. Шевелев

## ПРОТОННАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ СЛАБОСШИТОГО ПОЛИБУТИЛАКРИЛАТА

Методом ПМР исследовали мелкомасштабную внутримолекулярную подвижность полибутилакрилата, сшитого аллилметакрилатом. Подвижность звеньев, прилегающих к узлам сетки, более заторможена и характеризуется более широким спектром времен корреляции, по сравнению с удаленными по цепи звеньями. В массе ~0,2 мол.% звеньев образует контакты флуктуационной природы с временами жизни больше или порядка времени спин-спиновой релаксации. Доля таких контактов в сшитом полимере пропорциональна степени сшивания, а при набухании устремляется ~1/2 долгоживущих узлов. Эффективные межцепные сшивки образуют ~6 мол.% сивающего агента.

Сшивание полимеров приводит к росту их кинетической неоднородности вследствие торможения подвижности звеньев в узлах сетки и прилегающих к ним участках цепей. Кроме того, в сшитых полимерах движение звеньев в отрезках цепей между узлами сетки анизотропно. Оба эти эффекта влияют на ЯМР-свойства. Так, вследствие анизотропии движения звеньев цепи между узлами сетки химических сшивок ядерные магнитные диполь-дипольные взаимодействия не усредняются полностью даже при быстрой мелкомасштабной подвижности макромолекул в высокоЭластическом состоянии или в геле, причем величина этих остаточных взаимодействий является мерой густоты сетки [1]. Роль узлов сетки могут играть и межцепные контакты (зацепления), если их время жизни превышает время наблюдения. Поэтому изучение ЯМР-свойств представляет возможность оценки параметров сетки зацеплений. С наличием неусредненных магнитных диполь-дипольных взаимодействий связано явление спин-диффузионного обмена намагниченностью между группами ядер, принадлежащих различающимся по подвижности звеньям цепей. Благодаря этому даже малое количество узлов может оказывать влияние на ЯМР-характеристики, что тем самым позволяет изучать подвижность звеньев в узлах сетки в слабосшитых полимерах. Ранее подобные исследования выполняли на модельных растворимых системах с помощью методов меток, например в работе [2], или путем машинного эксперимента [3].

В настоящей работе с помощью ПМР исследовали влияние сшивания на сегментальную подвижность полибутилакрилата (ПБА).

Сшитые полимеры получены эмульсионной сополимеризацией бутилакрилата с бифункциональным мономером аллилметакрилатом (АМА). Исходное содержание АМА составляло 0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 мол.%.

Измерение времен ПМР вели на релаксометре РРП-1 производства СКБ «Нефтехимавтоматика». Частота магнитного резонанса 16 МГц, длительность 90-градусного импульса 2,7 мкс, время парализации приемника 10 мкс. Времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации  $T_1$  и  $T_2$  определяли с помощью последовательностей радиочастотных импульсов (соответственно 90°-t-90° и 90°-t-180°) из наклона полулогарифмических зависимостей амплитуд намагниченности  $A$  сигналов индукции и эхо ( $\lg(1-A/A_0)$  и  $\lg A/A_0$ ) от времени, где  $A_0$  — значение  $A$ , измеряемое в начальный момент времени. Мольную долю узлов сетки рассчитывали по формуле [1]

$$n = 2,8 / (\Delta\omega_0^2)^{1/2} ST_{2\pi}, \quad (1)$$

где  $\Delta\omega_0^2$  — второй момент резонансной линии в отсутствие движения основной цепи;  $S$  — количество мономерных звеньев в статистическом сегменте Купа,  $T_{2\pi}$  — значение

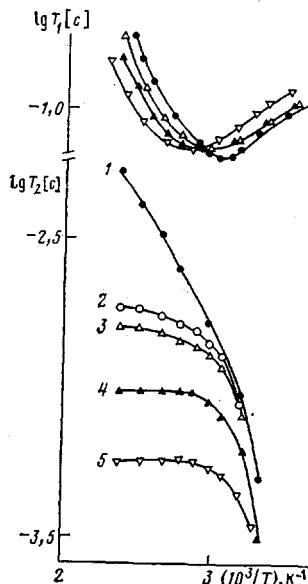


Рис. 1

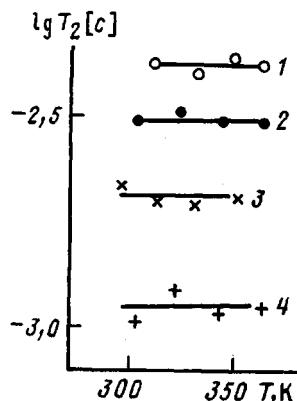


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости времени спин-решеточной и спин-спиновой релаксации от обратной температуры для ПБА (1) и ПБА, сшитых 0,5 (2); 1,0 (3); 2,0 (4) и 5,0 мол.-% АМА (5)

Рис. 2. Зависимости времени спин-спиновой релаксации от температуры для гелей сшитых полимеров, набухших в толуоле- $D_8$ . Концентрация полимера в геле 40 вес.%. Содержание АМА 0,5 (1); 1,0 (2); 2,0 (3) и 5,0 мол.-% (4)

времени  $T_2$  в области высокотемпературного плато в сшитых полимерах. Для уменьшения влияния сетки зацеплений на величину остаточных диполь-дипольных взаимодействий полимеры подвергали набуханию в беспротонном растворителе (толуоле- $D_8$ ). Концентрация полимера в геле 40 вес.%. Значение  $S$  для ПБА, по данным оптической анизотропии в потоке [4], составляет 7,5. Величину  $\Delta\omega_0^2$  определяли по спаду сигнала свободной индукции, измеренного ниже температуры стеклования:  $\Delta\omega_0^2=6,1 \cdot 10^9 \text{ c}^{-2}$ .

На рис. 1 представлены температурные зависимости времен  $T_1$  и  $T_2$  сшитых и несшитого полимеров в массе для области температур, где релаксация обусловлена сегментальной подвижностью макромолекул. Как видно, для сшитых полимеров наблюдаются характерные высокотемпературные области плато  $T_{2n}$ , причем величина  $T_{2n}$  уменьшается при увеличении содержания АМА. Подобные области плато наблюдаются и для сшитых полимеров в набухшем состоянии (рис. 2). Однако времена  $T_{2n}$  в геле больше, чем для полимера в массе при той же концентрации сшивающего агента. Это обусловлено в основном уменьшением числа межцепных контактов.

Используя значения  $T_{2n}$  для сшитых полимеров в массе и геле, по соотношению (1) определены величины  $n$ , обозначенные соответственно  $n_m$  и  $n_r$ . Зависимости их от мольной доли АМА с представлены на рис. 3. Видно, что это прямые, которые при экстраполяции к  $c=0$  не проходят через начало координат. Отсекаемые на оси ординат отрезки соответствуют доле долгоживущих (по сравнению с величиной  $T_{2n}$ ) узлов флуктуационной сетки, равной для полимеров в массе 0,2, а для гелей 0,1 мол.%.

Количество мономерных звеньев между узлами сетки зацеплений, рассчитанное по формуле  $N_e=1/2n_m(c=0)$ , равно 250, что находится в неплохом соответствии со значением  $N_e=238$ , приведенном в работе [5] для ПБА. Существующие в геле долгоживущие межцепные контакты по своей природе могут быть отнесены к так называемым «захваченным» зацеплениям, т. е. стабилизированным ковалентной сеткой. Из рис. 3 видно также, что доля долгоживущих контактов, устраниемых при набухании (величина  $n_m-n_r$ ), растет с содержанием АМА. По-видимому, с ростом коли-

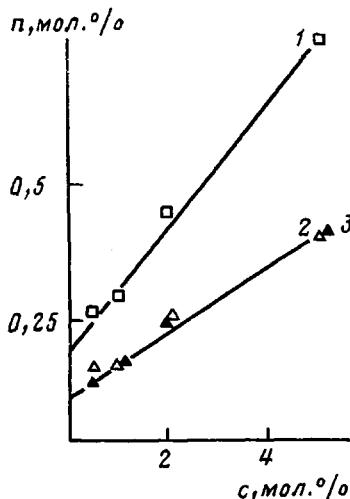


Рис. 3

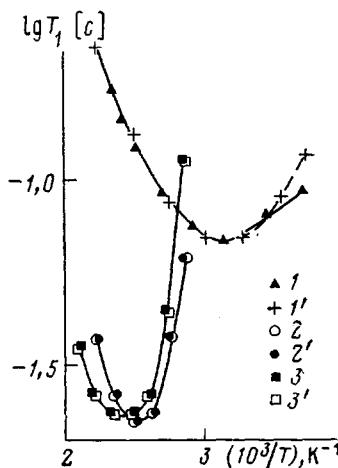


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости доли узлов сетки, определенных с помощью ЯМР, от доли введенного АМА. Значения  $n_m$  и  $n_r$  рассчитаны по величинам  $T_{2a}$  в блоке (1) и геле (2); кривая 3 построена для доли узлов сетки зацеплений, устраниемых при набухании ( $n_m - n_r$ )

Рис. 4. Зависимости времени спин-решеточной релаксации от обратной температуры для несшитого ПБА (1, 1') и для ПБА, спитого 1, 2 (2, 2') и 5 мол.-% АМА (3, 3'). Точки на кривых 2, 3 получены вычитанием экспериментальных значений  $T_1$  для спитого и несшитого полимеров по формуле (2), точки на кривых 1' – 3' рассчитаны по формуле (5), учитывающей асимметрию распределения времен корреляции. Параметры распределения времен корреляции для данных кривых приведены в таблице

чества химических сшивок уменьшается в среднем подвижность полимерных цепей, а следовательно, растут времена жизни и количество долгоживущих контактов, однако они устраняются при набухании. Необходимо отметить, что в указанных условиях получения спитых полимеров степень расходования АМА на образование межцепных сшивок, которая может быть определена как  $n_r/c$ , составляет всего 6 мол.-%.

Возвращаясь к рис. 1, отметим, что сшивание приводит также и к изменению вида зависимостей  $T_1$  от температуры: минимум  $T_1$  расширяется, смещается в сторону высоких температур, уменьшается наклон его высокотемпературной ветви. Эти особенности спин-решеточной релаксации описаны на основе следующей модели, рассмотренной в работе [6]. Вся система спинов разбивается на две подсистемы, различающиеся по подвижности. К одной из них (менее подвижной) относятся протоны, находящиеся в узлах сетки и в участках цепей, непосредственно прилегающих к узлам; к другой – протоны звеньев, удаленных от узлов цепи. Экспериментальные зависимости  $\lg(1-A/A_0)$  от времени линейны. Это означает, что система магнитногомогенна, т. е. справедлив случай быстрого спин-диффузионного обмена намагниченностью между двумя подсистемами спинов. Тогда скорость спин-решеточной релаксации звеньев в узлах сетки и прилегающих к ним участках  $T_{1y}^{-1}$  можно записать в виде

$$T_{1y}^{-1} = \alpha^{-1} [T_{1c}^{-1} - (1-\alpha) T_{1m}^{-1}], \quad (2)$$

где  $\alpha$  – доля областей с заторможенной подвижностью:  $T_{1c}$  и  $T_{1m}$  – времена спин-решеточной релаксации соответственно спитого полимера и звеньев макромолекул, не испытывающих тормозящего действия узлов. Согласно работе [3], тормозящее действие узла сетки на вращательную подвижность распространяется на звенья первого прилегающего к узлу статистического сегмента макромолекулы. Таким образом, для случая тетрафункциональных сеток

$$\alpha = 4nS \quad (3)$$

Для исследованных образцов спицтого ПБА при  $c=1, 2$  и  $5\%$  значения  $\alpha$ , рассчитанные по формуле (3), составляют соответственно  $0,04; 0,07$  и  $0,12$ . Вследствие того что вращательная подвижность удаленных от узлов участков цепей такая же, как и в исходном неспицтом полимере,  $T_{1y}$  равно  $T_1$  ПБА. Таким образом, исходя из определенных экспериментально величин  $T_{1c}$  и  $T_1$  ПБА, по формуле (2) рассчитаны  $T_{1y}$ . Зависимости времен  $T_{1y}$  от обратной температуры представлены на рис. 4. Видно, что минимумы  $T_{1y}$  находятся при более высоких температурах, чем минимум  $T_1$  неспицтого ПБА. В высокотемпературной области, где  $T_{1y} < T_1$ , передача намагниченности вследствие спин-диффузационного обмена проходит от удаленных от узлов протонов к протонам, расположенным в узлах сетки и вблизи них; а в низкотемпературной области, где  $T_{1y} > T_1$ , в обратном направлении.

На рис. 4 видно, что для спицтых участков характерен асимметричный минимум  $T_{1y}$ , который может быть описан с помощью асимметричного гауссова распределения времен корреляции

$$H(z)dz = P(\tau_c)d\tau_c = \begin{cases} 2B\pi^{-\frac{1}{2}} \exp(-B^2z^2)dz & \text{при } \begin{cases} \tau_c \geq \tau_c^*(z \geq 0) \\ \tau_c < \tau_c^*(z < 0) \end{cases} \\ 0 & \text{при } \begin{cases} \tau_c \geq \tau_c^*(z \geq 0) \\ \tau_c < \tau_c^*(z < 0) \end{cases} \end{cases} \quad (4)$$

где  $z = \ln(\tau_c/\tau_c^*)$ ;  $B$  – параметр ширины распределения, соответствующий изменению  $z$  от 0 до  $1/(2^{1/2}B)$ ;  $\tau_c^*$  – минимальное время корреляции в спектре. При учете распределения времен корреляции зависимость скорости спин-решеточной релаксации от  $z$  имеет вид

$$\begin{aligned} T_{1y}^{-1} &= \frac{2}{3} \overline{\Delta\omega_0^2} \int_0^\infty P(\tau_c) F(\omega_0 \tau_c) d\tau_c = \\ &= \frac{4\overline{\Delta\omega_0^2} B \tau_c^*}{3\pi^{1/2}} \int_0^\infty \exp(z - B^2 z^2) \left[ \frac{1}{1 + \omega_0^2 (\tau_c^*)^2 e^{2z}} + \frac{4}{1 + 4\omega_0^2 (\tau_c^*)^2 e^{2z}} \right] dz \end{aligned} \quad (5)$$

Предположили, что  $\tau_c^*$  (нижняя граница спектра) соответствует времени корреляции в минимуме  $T_{1y}$ :  $\tau_c^* = 6,13 \cdot 10^{-9}$  с. Это следует из анализа зависимостей  $T_{1y}$  от обратной температуры при разных степенях спицтования. Действительно, при увеличении доли АМА наклон низкотемпературных ветвей минимумов  $T_{1y}$  не меняется, а низкотемпературных – уменьшается, что свидетельствует о существовании спектра времен корреляции в области высоких температур (выше температуры минимума  $T_{1y}$ ). Поскольку влияние спектра  $\tau_c$  не проявляется при температурах ниже температуры минимума  $T_{1y}$ , энергию активации внутримолекулярной подвижности звеньев в узлах сетки и прилегающих к ним участках цепей  $E_y$  нашли по наклону низкотемпературных ветвей зависимостей  $\lg T_{1y}$  от  $1/T$  ( $E_y = 53$  кДж/моль). Из условия  $\tau_c^* = \tau_0 \exp(E_y/RT)$ , выполняющегося при температуре минимума  $T_{1y}$ , определили  $\tau_0$ . Параметр  $B$ , характеризующий ширину спектра, и  $\overline{\Delta\omega_0^2}$  подбирали так, чтобы кривые  $T_{1y}$  от  $1/T$ , рассчитанные путем численного интегрирования выражения (5), совпали с кривыми, полученными по соотношению (2).

Чтобы сравнить параметры распределения времен корреляции спицтых и неспицтых участков, то же асимметричное распределение применили и для описания зависимости  $T_1$  от  $1/T$  для исходного ПБА. Энергия активации, определенная по наклону низкотемпературной ветви кривой  $\lg T_1(1/T)$ , составляет 25 кДж/моль, что значительно меньше, чем найденное для участков цепей вблизи узлов.

На рис. 4 нанесены рассчитанные по выражению (5) зависимости  $\lg T_{1y}$  и  $\lg T_1$  ПБА от  $1/T$ , которые, как видно, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Значения параметров  $\overline{\Delta\omega_0^2}$  и  $B$  приведены в таблице. Там же представлены отношения максимальных времен в спектре к  $\tau_c^*$ , соответствующие приведенным значениям  $B$ . Из таблицы

**Параметры спектров времен корреляции сшитых ПБА**

Участки цепей сшитых ПБА	Доля АМА, мол. %	$\frac{2}{\Delta \omega_0 y} \cdot 10^{-8}$ , с <sup>-2</sup>	B	$\tau_c$ макс/τ <sub>c</sub> *
Вблизи узлов	1	11,6	0,6	3,0
	2	11,6	0,6	3,0
	5	12,8	0,4	6,4
Вдали от узлов	—	3,2	5,0	1,2

следует, что сшитые участки характеризуются более широким распределением времен корреляций, чем несшитый ПБА.

В заключение авторы благодарят Т. Г. Евсееву за синтез сшитых полимеров.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Готлиб Ю. Я., Лишиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Баланина И. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
2. Krakovyak M., Ananieva T., Anufrieva E., Gotlib Yu., Nekrasova T., Skorohodov S. // Makromolek. Chem. 1981. В. 182. С. 1009.
3. Неелов И. М., Даринский А. А., Готлиб Ю. Я., Балабаев Н. К. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1761.
4. Brandrup J., Immergut E. H./Polymer Handbook. 2nd ed. N. Y., 1975.
5. Справочник по химии полимеров. Киев, 1971. С. 213.
6. Rowland T. J., Labun L. C. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 3. P. 466.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
21.01.88

Ye. R. Gasilova, V. A. Shevelev

**PROTON MAGNETIC RELAXATION OF SLIGHTLY CROSSLINKED  
POLYBUTYL ACRYLATE**

**S u m m a r y**

Small-scale intramolecular mobility of polybutyl acrylate crosslinked with allyl methacrylate has been studied by proton magnetic relaxation method. Mobility of units close to crosslinks is retarded and characterized by wider spectrum of relaxation times comparing with distant units. About 0.2 mol.% of units form contacts of the fluctuational nature having the life times of the same order or more than spin-spin relaxation time. The fraction of such contacts in the crosslinked polymer is proportional to the degree of crosslinking, while during swelling about a half of long-lived nodes is removed. Only ~6 mol.% of the introduced crosslinking agent form the effective interchain crosslinks.