

УДК 541.64:543.122.25

© 1990 г. Е. Р. Гасилова, В. А. Шевелев, С. В. Лукасов,  
Б. А. Зайцев

**ПРОТОННАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ  
В МОНОМЕРНО-ОЛИГОМЕРНОЙ СМЕСИ  
НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЭФИРОВ**

Исследованы температурные зависимости времен спин-решеточной и спин-спиновой протонной магнитной релаксации мономерно-олигомерной смеси ненасыщенных ароматических эфиров с метакрилатными и (или) винильными концевыми группами. Установлено наличие двух отличающихся по подвижности протонных подсистем, причем населенность менее подвижной из них уменьшается с температурой. Показано, что есть зависимость скорости затухания поперечной намагниченности от временного интервала между импульсами в многоимпульсной последовательности Карра – Парселла, что свидетельствует об обмене между подсистемами. Подтверждено предположение о наличии ассоциатов, сделанное на основе исследования структуры данной смеси с помощью рассеяния поляризованного света в предыдущей работе. Оценено время жизни молекул в ассоциированном состоянии в интервале температур 100–130°, составляющее ~15 мс.

Одной из причин микронеоднородности сетчатого полимера, образующегося при трехмерной полимеризации ненасыщенных олигомеров, содержащих ароматические ядра, может служить существование лабильных относительно упорядоченных заготовок (ассоциатов) в исходной жидкости [1, 2]. Этим объясняются аномально высокие скорости трехмерной полимеризации олигоэфиракрилатов. Поэтому обнаружение ассоциатов и оценка времени их жизни представляются актуальными. Для решения данной задачи в настоящей работе применен импульсный метод ядерного магнитного резонанса. Результаты исследований молекулярной подвижности исходных и отверженных олигомерных систем с помощью ЯМР широких линий [3], а также импульсного ЯМР [4–6] свидетельствуют об их кинетической неоднородности, вследствие которой как форма линии, так и затухание поперечной намагниченности (ЗПН) описываются суммой нескольких (чаще всего двух) компонент. Если кинетическая неоднородность исходных систем обусловлена существованием ассоциатов, находящихся в динамическом равновесии с окружением, то обмен между ассоциированным и неассоциированным состояниями должен влиять на релаксационные свойства систем.

Известно [7–10], что с помощью ЯМР-релаксации можно оценить и скорости обмена намагниченностью между подсистемами ядерных спинов, характеризующихся различной подвижностью и (или) разными резонансными частотами. Кратко качественные особенности релаксационного поведения намагниченности при обмене между двумя подсистемами спинов «а» и «б» при равенстве ларморовых частот спинов в подсистемах  $\omega_a = \omega_b$  можно свести к следующему. При очень быстром обмене, когда времена жизни в подсистемах  $\tau_a$  и  $\tau_b$  много меньше времен ядерной магнитной релаксации  $T_{ia}^0$  и  $T_{ib}^0$  ( $i=1$  – спин-решеточная,  $i=2$  – спин-спиновая релаксации), релаксация намагниченности описывается одной экспонентой со средневзвешенной скоростью релаксации  $T_i^{-1} = p_a/T_{ia}^0 + p_b/T_{ib}^0$ , где  $p_a$  и  $p_b$  – доли протонов компонентов ( $p_a + p_b = 1$ ). При очень медленном обмене, когда  $\tau_a \gg T_{ia}^0$ ,  $\tau_b \gg T_{ib}^0$ , каждая из компонент релаксирует со своим временем  $T_{ia,b}^0$ . В промежуточном случае обмен приводит к уменьшению

времен релаксации, а также доли компонента с меньшим временем релаксации, так что параметры  $p_a$ ,  $p_b$ ,  $T_{1a}$ ,  $T_{1b}$  не отражают истинных значений. Поскольку при измерении скорости релаксации поперечной намагниченности в жидкости пользуются многоимпульсной последовательностью Карра – Парселла, появляется возможность варьировать временной интервал между импульсами  $t_k$ . В зависимости от величины  $t_k$  существует три области решений уравнений Блоха – Мак-Конелла для поперечной ядерной магнитной релаксации при обмене между состояниями с  $\omega_a \neq \omega_b$ : при  $t_k^{-1} \rightarrow 0$  поперечная релаксация слабо зависит от  $t_k$ ; при  $t \sim t_k$  наблюдаемый сигнал сильно зависит от  $t_k$  ( $T_2$  увеличивается при уменьшении  $t_k$ ); при  $t_k \rightarrow 0$  проявляется истинная скорость релаксации  $T_2^0$ . Если помимо  $\omega_a \neq \omega_b$  есть косвенные спин-спиновые взаимодействия, то, согласно работе [7], на ЗПН могут появиться биения.

Объектом исследования служила мономерно-олигомерная смесь (МОС), состоящая из ненасыщенных тетрафункциональных ароматических эфиров и олигоэфиров, при отверждении которой образуется теплостойкий сетчатый полимер. Состав и способ полимеризации исходной МОС, получившей название роливсан, описаны в работе [13]; строение и свойства подобных линейных ненасыщенных олигомеров (ЛНО) – в работе [14], поэтому здесь приведем лишь некоторые данные, необходимые при обсуждении эксперимента. Доля ЛНО в МОС составляла 50 вес.% или 20 мол.%, что соответствует доле протонов ЛНО, равной 70%. Модельная мономерная смесь содержала бис-(4-винилфениловый) эфир (БВФЭ), диметакриловый и метакриловый эфиры дивтортических ароматических спиртов (соответственно ДМЭ и МЭ). Изучены как исходные компоненты МОС, так и роливсаны, предварительно прогретые с целью полимеризации в достаточно мягким температурно-временным режиме, имитирующем начальные стадии термического отверждения: 1 ч при 110°, 1 ч при 120°, 2 ч при 130° (образец I), то же плюс 1 ч при 140° (образец II).

Времена ядерной магнитной релаксации определяли с помощью релаксометра РРП-1 при частоте резонанса протонов 16 МГц. Для определения времен  $T_1$  применяли последовательность импульсов  $90^\circ - t - 90^\circ$ , времен  $T_2$  – последовательность Карра – Парселла  $90^\circ - t_k - 180^\circ - 2t_k - 180^\circ - \dots$ . Величину  $t_k$  варьировали в определенных пределах от 0,5 до 20 мс. Ограничение интервала изменения  $t_k$  снизу диктовалось недопустимостью перекрывания сигналов спинового эха между собой, в противном случае, согласно работе [11], при наличии в системе неусредненных магнитных диполь-дипольных взаимодействий возможно их усреднение вследствие неидеальности последовательности импульсов. Чтобы избежать этого, начальный участок ЗПН проходили с помощью двухимпульсной последовательности  $90^\circ - t - 180^\circ$ . Верхний предел изменения  $t_k$  обусловлен тем, что за время  $t_k$  не должна происходить необратимая расфазировка намагниченности вследствие молекулярной диффузии [12].

На рис. 1 и 2 изображены температурные зависимости времен  $T_1$  и  $T_2$  исходных компонентов МОС: ДМЭ, смеси ДМЭ с БВФЭ, ЛНО (соответственно кривые 1–3), а также МОС (кривые 4, 4a и 4b). Рост времен  $T_2$  с температурой и минимумы на температурных зависимостях времен  $T_1$  исходных компонентов связаны с возрастанием молекулярной подвижности вследствие расстекловывания, проявляющегося значительно выше температур стеклования компонентов МОС [13], что обусловлено высокой частотой ЯМР-измерений. То, что область релаксации мономеров находится на 80° ниже по температуре, чем у олигомеров, свидетельствует о меньшей подвижности олигомеров. Для МОС, как видно на рис. 1, температура минимума  $T_1$  находится между температурами минимумов  $T_1$  исходных компонентов, и удовлетворяет формуле, пригодной для совместимых компонентов

$$T_{\text{MOS}}^0 = \alpha T_{\text{LNO}}^0 + (1-\alpha) T_m^0,$$

где  $\alpha$  – мольная доля олигомера в МОС,  $T_m^0$  и  $T_{\text{LNO}}^0$  – соответственно температуры минимумов  $T_1$  исходных мономерного и олигомерного компонентов МОС. В то же время затухание поперечной намагниченности МОС описывается суммой двух экспонент

$$A(t)/A(0) = p_b \exp(-t/T_{2b}) + (1-p_b) \exp(-t/T_{2a}),$$

где индекс «а» соответствует более подвижному компоненту. Данный факт указывает на кинетическую неоднородность МОС. Вследствие того, что  $T_{2b}$  больше времени  $T_2$  исходного ЛНО, «б»-компонент не является чистым

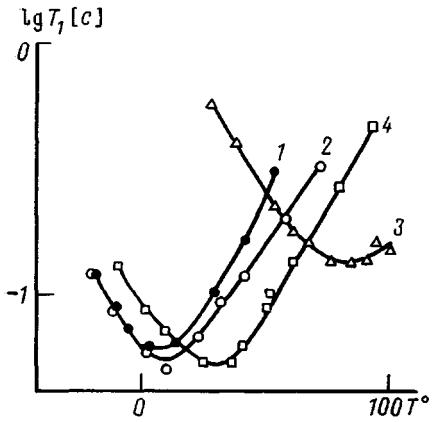


Рис. 1

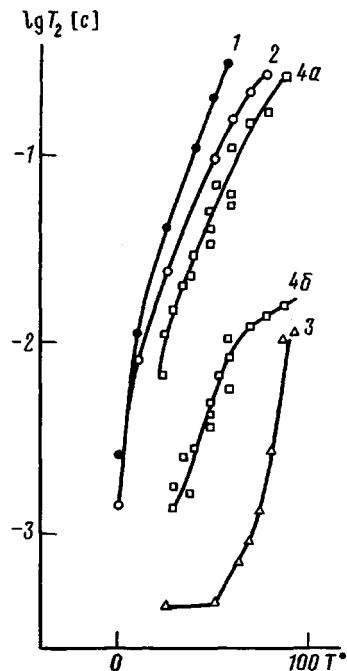


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации ДМЭ (1), раствора ДМЭ с БВФЭ (2), олигомера (3) и роливсана (4)

Рис. 2. Температурные зависимости времен спин-спиновой релаксации ДМЭ (1), раствора ДМЭ с БВФЭ (2), олигомера (3), «а»- и «б»-подсистем роливсана (4а и 4б)

ЛНО. Об этом же можно судить и по величине  $p_b$ . На рис. 3 видно, что вся область значений  $p_b$  лежит значительно ниже, чем исходная доля протонов ЛНО в МОС, равная 0,7. Следовательно, часть олигомера находится в подвижной фазе. Таким образом, ни один из компонентов ЗПН не относится к несмешанным составляющим МОС: «а»-компонент обогащен мономером, «б»-компонент — олигомером. Особенностью релаксационного поведения МОС является возникновение биений на ЗПН при температурах выше 100° (рис. 4). Как видно из рисунка, скорость ЗПН начинает зависеть от  $t_k$ . При температурах ниже 100°, т. е. в той области, где нет биений, не наблюдается и зависимости скорости ЗПН от  $t_k$ .

На рис. 5 приведены температурные зависимости времен релаксации протонов для предварительно прогретых МОС. Видно, что по сравнению с исходной МОС в частично отверженных роливсанах области релаксации смешены в сторону высоких температур. На зависимости времени  $T_1$  от температуры в роливсане-I появляется два минимума (кривая 2), в роливсане-II выделить две области релаксации невозможно, однако ширина области минимума  $T_1$  значительно больше, чем в исходной МОС. Предварительное прогревание влияет и на ЗПН роливсана. Как видно из рис. 5, двухкомпонентный характер ЗПН при этом остается, но величина  $p_b$  (рис. 3) перестает зависеть от температуры. Кроме того, на ЗПН роливсанов I и II не наблюдается биений и зависимости скорости ЗПН от  $t_k$  во всем исследованном диапазоне температур.

При интерпретации приведенных данных учтем результаты предыдущего структурного исследования роливсана [13]. Двухкомпонентность ЗПН не может быть вызвана макрофазовым расслоением в смеси, поскольку исходный роливсан прозрачен. В то же время, как показано с помощью метода рассеяния поляризованного света [13], в МОС есть микроподнородности, отличающиеся по плотности. Исходя из существования угловой асимметрии анизотропного рассеяния света и аморфности системы по рентгеновским данным, в работе [13] сделано предположение об упорядочении молекул в областях с повышенной плотностью, т. е. о наличии

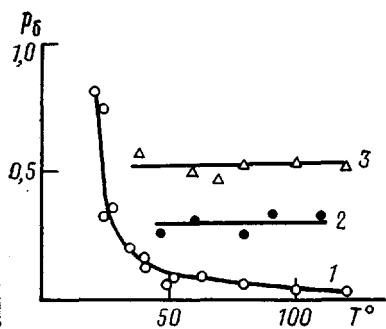


Рис. 3

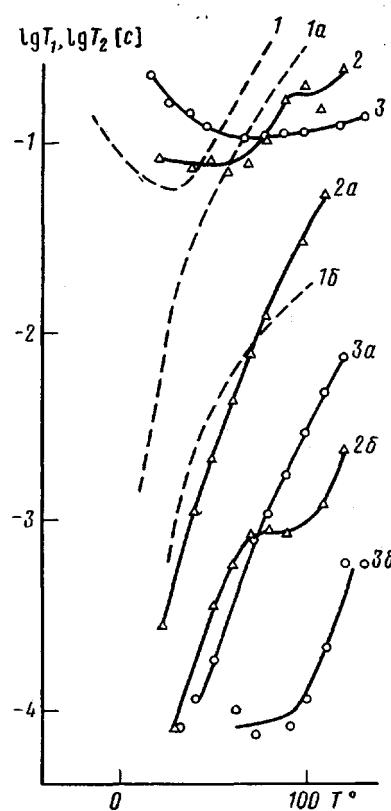


Рис. 5

Рис. 3. Температурные зависимости долей протонов менее подвижного компонента ЗПН роливсана (1), роливсана-I (2) и роливсана-II (3)

Рис. 4. ЗПН роливсана при  $130^{\circ}$  при  $t_k=4$  (1) и 11 мс (2)

Рис. 5. Температурные зависимости времен  $T_1$ ,  $T_{2a}$ ,  $T_{2b}$  исходного роливсана (соответственно кривые 1, 1a, 1b), предварительно прогретых роливсана-I (2, 2a, 2b) и роливсана-II (3, 3a, 3b)

ассоциатов. Таким образом, «а»- и «б»-компоненты ЗПН могут быть обусловлены соответственно неассоциированным и ассоциированным состояниями молекул МОС, обмен между которыми, как отмечено в начале статьи, может влиять на ядерные магнитные релаксационные свойства системы. Поэтому в дальнейшем изложении мы остановимся с целью доказательства существования ассоциатов в исходном неотверженном роливсане прежде всего на тех экспериментальных фактах, которые указывают на наличие обмена намагниченностью между двумя подсистемами спинов.

Правильности отнесения менее подвижного «б»-компонента ЗПН к ассоциированному состоянию молекул МОС свидетельствует уменьшение доли этого компонента с увеличением температуры. Однако прямым подтверждением существования обмена намагниченностью между подсистемами «а» и «б» является зависимость скорости ЗПН от  $t_k$ . Невозможно корректно оценить  $T_2$  вследствие биений, но, как видно из рис. 4, при увеличении  $t_k$  поперечная намагниченность спадает быстрее. Согласно работе [12], это означает, что время жизни молекул в ассоциированном состоянии  $\tau_c$  сравнимо с  $t_k$ , изменяющимся в диапазоне 0,5–20 мс. Кроме того, в работе [7] отмечено, что при обмене между подсистемами с различными временами спин-спиновой релаксации модуляция ЗПН появляется в том случае, когда величина, обратная разности скоростей спин-спиновой релаксации в подсистемах  $1/(T_{2b}^{-1}-T_{2a}^{-1})$ , становится порядка

времени жизни молекул. Это дает оценку  $\tau_b \sim 15$  мс при температурах выше  $100^\circ$ , т. е. там, где наблюдается модуляция ЗПН. Эта величина лежит в том диапазоне, который дает первая оценка  $\tau_b \sim t_k$ .

Покажем, что сделанные выводы не противоречат остальным релаксационным данным. Рассмотрим характер температурных зависимостей времен  $T_{2a}$ ,  $T_{2b}$  и времен спин-спиновой релаксации исходных компонентов МОС. Как видно на рис. 2, температурные зависимости времен  $T_2$  «а»-компоненты ЗПН роливсана и мономерной смеси ДМЭ с БВФЭ симбатны, чего нельзя сказать об аналогичных зависимостях «б»-компонента и исходного олигомера, так как наклон температурной зависимости времени  $T_{2b}$  МОС при повышении температуры становится меньше, чем у исходного олигомера. Полагаем, что последнее связано с тем, что время  $\tau_b$ , уменьшаясь с увеличением температуры, становится сравнимым с величиной  $T_{2b}$ . Согласно работе [8], измеряемые при этом значения времен  $T_2$  становятся меньше истинных времен релаксации, которые наблюдались бы в отсутствие обмена. Что касается неассоциированного «а»-компонента, то при повышении температуры соотношение времен  $T_{2a}$  и  $\tau_a$  должно изменяться значительно меньше, поскольку оба времени при этом увеличиваются. Следовательно, обмен молекул между ассоциированным и неассоциированным состояниями должен в большей степени влиять на температурные зависимости релаксационных характеристик ассоциатов.

По-видимому, это проявляется и в спин-решеточной релаксации, которая, в отличие от спин-спиновой, не позволяет обнаружить кинетическую неоднородность МОС: релаксация продольной намагниченности определяется единственным временем  $T_1$ , а на температурной зависимости  $T_1$  существует один минимум, не превышающий по ширине аналогичный минимум  $T_1$  исходного мономерного компонента. Это объясняется тем, что, поскольку  $T_{1b} > T_{2b}$ , соотношение скорости обмена и скорости релаксации оказывается разным для спин-спиновой и спин-решеточной релаксации. Вследствие того, что  $\tau_b < T_{1b}$ , «б»-компонент релаксации продольной намагниченности, по-видимому, не удается выделить на начальном участке кривой восстановления продольной намагниченности. Это предположение подтверждается тем, что в предварительно отверженных роливсанах исчезают те особенности релаксационного поведения МОС, которые связывали с существованием ассоциатов (изменение величины  $r_b$  с температурой, магнитная гомогенность системы по данным спин-решеточной релаксации, модуляция ЗПН и зависимость скорости ЗПН от  $t_k$ ).

Действительно, как видно на рис. 5, в роливсане-I наблюдается два минимума зависимости времени  $T_1$  от температуры, соответствующие «а»- и «б»-подсистемам спинов; в роливсане-II есть хотя и единственный, но расширенный минимум зависимости  $T_1$  от температуры, что указывает на широкий спектр времен корреляции, т. е. на микрогетерогенность системы. Двухкомпонентность ЗПН сохраняется, однако, как видно на рис. 3, в отверженных роливсанах величина  $r_b$  не изменяется с температурой и возрастает со степенью отверждения. Поскольку остальные характеристики релаксационных процессов (температурное положение областей релаксации, времена  $T_{2a}$  и  $T_{2b}$ ) плавно меняются от исходной МОС к роливсану-I и далее к роливсану-II, есть все основания полагать, что кинетическая неоднородность МОС фиксируется на ранних стадиях полимеризации. Иными словами, существование ассоциатов является предпосылкой образования более плотных областей в получающемся трехмерном сетчатом полимере, так называемых зерен. Рост величины  $r_b$  от роливсаны-I к роливсану-II означает увеличение доли вещества в этих зернах с конверсией.

Итак, совокупность результатов исследования как структурной, так и кинетической неоднородности МОС, приведенная в предыдущей и настоящей работах, однозначно свидетельствует в пользу существования ассоциатов, обогащенных молекулами ЛНО. Благодаря тому, что время жизни молекул в ассоциированном состоянии, уменьшаясь с ростом температуры, в области температур выше  $100^\circ$  становится сравнимым с некоторыми параметрами поперечной магнитной релаксации ( $T_{2b}$ ,  $t_k$ ), возможны как экспериментальное наблюдение влияния обмена молекул между

ассоциированным и неассоциированным состояниями на ЗПН, так и оценка времени жизни молекул в ассоциированном состоянии.

Авторы приносят глубокую благодарность В. В. Ващеву за помощь в работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М., 1967. 372 с.
2. Межиковский С. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1571.
3. Гуляев В. Н., Сивергин Ю. М., Зеленев Ю. В., Берлин А. А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 6. С. 1383.
4. Котова А. В., Ланцов В. М., Абдрахманова Л. А., Межиковский С. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1761, 1768.
5. Ланцов В. М., Пактер М. К., Иржак В. И., Абдрахманова Л. А., Абрамова Е. И., Закиров И. Н., Васильев Г. И., Зайцев Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2297.
6. Ланцов В. М., Пактер М. К., Абдрахманова Л. А., Закиров И. Н., Паррамонов Ю. Н., Зайцев Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 1047.
7. Gutovsky H. S., Vold R. L., Wells E. J. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 11. P. 4107.
8. Woessner D. E. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. № 1. P. 41.
9. Belton P. S., Ratcliffe R. G. // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 1985. V. 17. Pt. 3. P. 241.
10. Allerhand A., Gutovsky H. S. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 5. P. 1587.
11. Федотов В. Д., Чернов В. М. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. № 4. С. 891.
12. Allerhand A., Gutovsky H. S., Jonas A., Meissner R. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 14. P. 3185.
13. Лукасов С. В., Калистов О. В., Наследов Д. М., Суханова Т. Е., Калинина Н. А., Зайцев Б. А., Цыганкова Т. С., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2196.
14. Zaitsev B. A., Kiseleva R. F. // Acta Polymerica. 1983. B. 34. № 10. S. 616.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10.11.89

Ye. R. Gasilova, V. A. Shevelev, S. V. Lukasov, B. A. Zaitsev

#### PROTONIC MAGNETIC RELAXATION IN THE MONOMER-OLIGOMER MIXTURE ON THE BASIS OF UNSATURATED ESTERS

##### Summary

Temperature dependences of times of the spin-lattice and spin-spin protonic magnetic relaxation of the monomer-oligomer mixture of unsaturated aromatic esters having methacrylate and (or) vinyl end groups have been studied. The presence of two protonic systems of different mobility was found, the occupancy of the less mobile one is decreased with temperature. The dependence of the rate of attenuation of the lateral magnetization on time between pulses in the Karr-Parcel multipulse sequence was shown pointing out the exchange between systems. The assumption about the existence of associates made earlier on the basis of the study of this mixture structure using the polarized light scattering was thus confirmed. Life time of associates was evaluated in the 100-130° range being equal to ~15 ms.