

Это предположение хорошо согласуется с данными по пиролизу образцов ПВДФ-І, различающихся только степенью разветвленности. В качестве разветвленного образца использовали полимер, образующий гелеобразные включения в экструзионной пленке [10]. Видно (рис. 3), что, несмотря на одинаковое строение концевых групп, скорость дегидрофторирования у образца ПВДФ-І с повышенной разветвленностью существенно ниже, чем у ПВДФ-І, и становится соизмеримой со скоростью дегидрофторирования у ПВДФ-ІІ.

Таким образом, склонность ПВДФ к дегидрофторированию зависит не только от наличия в полимере нестойких концевых групп, но и от строения полимерной цепи, в частности от степени разветвления макромолекул. Полученные данные показывают, что, очевидно, повышение склонности облученных образцов ПВДФ к процессу дегидрофторирования обусловлено появлением в полимере звеньев с изолированными двойными связями, которые и служат дополнительными центрами разложения полимера при его последующей термической обработке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Логинова Н. Н., Мадорская Л. Я., Подлесская Н. К. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. С. 2575.
2. Мадорская Л. Я., Логинова Н. Н., Паншин Ю. А., Лобанов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2144.
3. Линхард К., Ульмшнайдер Д. Пат. 359830 СССР // Б. И. 1972. № 35.
4. Стивенс Х. К. // Пат. 1312036 Великобритания // РЖХим. 1974. 20C287П.
5. Инкуа Акира // Караку но рёнки. 1961. Т. 12. № 43. С. 119.
6. Пукшанский М. Д., Клейнер И. А., Сирота А. Г. // Пласт. массы. 1978. № 7. С. 67.
7. Мадорская Л. Я., Логинова Н. Н., Шабрина Н. Е., Клецева М. С., Паншин Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 12. С. 904.
8. Ort G. // Gummi-Asbest-Kunsts. 1988. V. 41. № 10. Р. 497.
9. Мадорская Л. Я., Паверман Н. Г., Отрадина Г. А., Макеенко Т. Г., Дикерман Д. Н., Логинова Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 799.
10. Мадорская Л. Я., Отрадина Г. А., Будтов В. П., Логинова Н. Н., Паншин Ю. А. // Пласт. массы. 1982. № 11. С. 22.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
30.10.89

УДК 541.64:543.422.25

© 1990 г. Г. Г. Пименов, Р. Н. Чернова, Н. А. Калегина

ПОПЕРЕЧНАЯ ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ В ГЕЛЯХ АГАРОЗЫ

Проведены измерения времени T_2 поперечной ядерной магнитной релаксации молекул H_2O и ДМСО в области плавления и застудневания растворов агарозы в составном растворителе 50% D_2O +50% ДМСО. Предполагали, что наблюдаемое уменьшение T_2 протонов H_2O и ДМСО при гелеобразовании имеет одинаковую природу и связано с неполным усреднением магнитного диполь-дипольного взаимодействия с протонами полимера.

В отличие от гелей желатина [1] застудневание агарозных растворов сопровождается сильным (в ≥ 10 раз) уменьшением времени поперечной магнитной релаксации T_2 молекул воды [2–4]. Причины такого изменения не ясны, а поэтому могут быть сделаны ошибочные выводы о степени

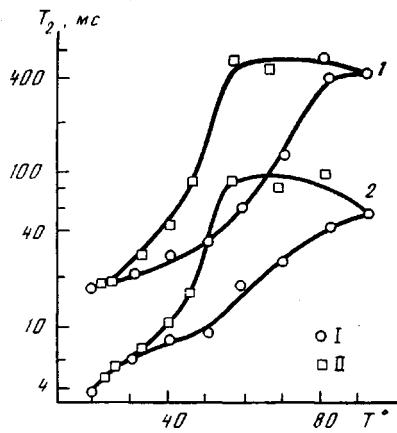


Рис. 1

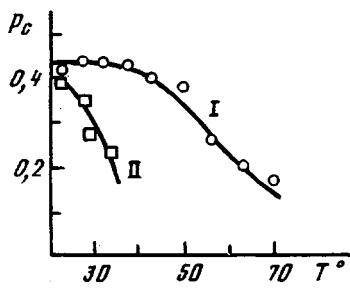


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости времени T_{2a} (1) и T_{2b} (2) в системе 15% агарозы + 42,5% D_2O + 42,5% ДМСО при нагревании (I) и охлаждении (II)

Рис. 2. Температурные зависимости населенности компоненты с коротким временем $T_{2c} \sim 7-8$ мкс при нагревании (I) и охлаждении (II) в системе 15% агарозы + 85% D_2O

заторможенности молекул воды и об их специфическом взаимодействии с макромолекулами. Чтобы выяснить, является ли такое уменьшение T_2 характерным лишь для молекул воды, в данной работе изучены методом ядерной магнитной релаксации гели и растворы агарозы в составном растворителе на основе воды и ДМСО, а также поперечная ЯМР протонов полимера в системе агароза + D_2O .

Для приготовления растворов использовали агарозу производства Олайнского завода химреактивов (марка «Б», партия № 33-1977), растворители — дистиллированная вода, ДМСО квалификации ч. д. а. ДМСО- d_6 (99,5%) и D_2O (99,8%). Времена поперечной магнитной релаксации измеряли методом Карра — Парселла — Майбума — Гилла (КПМГ) или по спаду свободной индукции (ССИ) на лабораторном импульсном спектрометре ЯМР с резонансной частотой по протонам 22 МГц. Температуру образца поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ$, время выдержки при данной температуре 20 мин.

Как известно [5], растворы агарозы в чистом ДМСО не образуют студня, поэтому были приготовлены растворы агарозы в составном растворителе 50% D_2O + 50% ДМСО с концентрацией полимера 15% по весу. Такая сравнительно высокая концентрация агарозы выбрана для того, чтобы надежно регистрировать сигнал ЯМР от полимера. Результаты измерений времени T_2 методом КПМГ данного образца приведены на рис. 1. Во всем исследуемом температурном интервале ($20-90^\circ$) затухание поперечной намагниченности описывается двумя экспонентами с временем T_{2a} и T_{2b} с относительной интенсивностью P_b . Экспоненты с временем $T_{2b} \sim 0,2$. Время T_{2b} описывает магнитную релаксацию протонов воды, появившейся в результате протонного обмена и влажности исходной агарозы. Такое соотнесение сделано на основании анализа затухания поперечной намагниченности в 15%-ных растворах агарозы в составном растворителе 50% D_2O + 50% ДМСО- d_6 , в которых наблюдается одна экспонента с временем T_2 , близким к T_{2b} для рассматриваемой системы. Время T_{2a} , следовательно, относится к протонам ДМСО. Из температурных зависимостей T_2 видно, что в области перехода гель — золь сильное изменение испытывают обе величины T_{2a} и T_{2b} , относящиеся соответственно к ДМСО и H_2O . Отсюда напрашивается вывод об одинаковой причине уменьшения времен попе-

речной магнитной релаксации молекул ДМСО и H_2O , что оказалось неожиданным, поскольку у воды потенциально имеется эффективный механизм уменьшения T_2 за счет протонного обмена с гидроксильными группами агарозы, но который, судя по полученным данным, не реализуется.

Для выяснения природы сильного уменьшения T_2 молекул растворителя в гелях агарозы была исследована поперечная магнитная релаксация самого полимера в 15%-ных растворах с D_2O методами ССИ и КПМГ. В гелях агарозы ССИ состоит из двух частей: быстроспадающей со временем $T_{2c} \sim 7-8$ мкс и медленноспадающей со временем T_{2a} , искаженным неоднородностью магнитного поля магнита. Температурная зависимость населенности P_c компоненты со временем T_{2c} приведена на рис. 2. Видно, что населенность этой компоненты сильно меняется в области плавления и застудневания гелей, исчезая при $\sim 70^\circ$ и появляясь при $\sim 35^\circ$ в цикле нагревание — охлаждение. В отличие от гелей желатина [1] промежуточная компонента, описывающая магнитную релаксацию участков полимера, находящихся между спицами, нами не обнаружена. По-видимому, в гелях агарозы протоны полимера в узлах и междоузлиях характеризуются близкими временами $T_2 \sim 7-8$ мкс и методом ЯМР не различаются. Отсюда может быть сделан вывод о том, что сетка гелей агарозы и желатина обладает разной подвижностью, и это может быть косвенной причиной большого различия в уменьшении T_2 молекул растворителя при застудневании и плавлении сравниваемых систем.

На наш взгляд, непосредственной причиной уменьшения T_2 молекул растворителя в гелях агарозы является наличие вклада в поперечную ЯМР со стороны малоподвижных протонов сетки геля. Другие причины уменьшения T_2 молекул растворителя не согласуются с экспериментальными данными. Например, протонный обмен не подтверждается приведенными выше данными по релаксации протонов ДМСО. Предполагаемое иногда сильное уменьшение подвижности молекул растворителя при гелеобразовании не согласуется с измерениями коэффициентов самодиффузии D малых молекул [4, 6]: в процессе застудневания значение D не испытывает каких-либо существенных изменений.

Прямыми доказательством существования неусредняемого движением межмолекулярного вклада в поперечную релаксацию молекул растворителя могли бы быть эксперименты по радиочастотному усреднению диполь-дипольных взаимодействий с помощью импульсных последовательностей [7]. В качестве одной из таких последовательностей была взята импульсная последовательность MW-4 [(90°)_x, τ, (90°)_y, τ, 90°_y, τ, 90°_y...]. Однако заметного увеличения T_2 растворителей с применением этой последовательности не обнаружено, поскольку минимально возможное значение $\tau = 30$ мкс. Для эффективного же радиочастотного «взбалтывания» спиновой системы полимера нужны времена τ , сравнимые с $T_{2c} \sim 7-8$ мкс. Кстати, эта причина уменьшения T_2 нами выдвигалась [8, 9] для ацетоновых растворов нитратов целлюлозы, для которых наблюдается эффективное увеличение T_2 молекул растворителя с применением последовательности MW-4, поскольку времена поперечной релаксации протонов НЦ в этих растворах ~ 100 мкс, т. е. меньше временного интервала τ в последовательности MW-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пименов Г. Г., Самигуллина С. Ф., Гафуров И. Р., Тюрина Н. В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 2. С. 120.
2. Child T. F., Pryce N. G. // Biopolymers. 1972. V. 11. P. 409.
3. Indovina P. L., Tettamanti E., Micciancio-Glamarinaro M. S., Palma M. U. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 6. P. 15.

4. Ибрагимов Ч. И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Баку: Азерб. гос. ун-т, 1986. 155 с.
5. Роговина Л. З. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1983. 390 с.
6. Маклаков А. И., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф. // Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань, 1987. 224 с.
7. Хеберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. М., 1980. С. 504.
8. Пименов Г. Г., Маклаков А. И., Орешников В. М., Михеева Н. В., Марченко Г. Н., Кузнецов Ю. А., Капитонова Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1516.
9. Пименов Г. Г., Маклаков А. И., Орешников В. М., Михеева Н. В., Марченко Г. Н., Кузнецов Ю. А., Капитонова Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1186.

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

Поступила в редакцию
1.11.89