

Т. В. Смотрина, В. А. Смотрин, О. В. Стоянов

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ПРОЦЕССЫ ПРОТОННОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР – ВОДА

Ключевые слова: полимеры, ядерная магнитная релаксация.

Изучены процессы протонной магнитной релаксации в увлажненных полимерах. Установлено, что в присутствии воды спин-решеточная релаксация в жесткоцепных полимерах, не содержащих подвижных боковых заместителей (на примере ароматических полиамидов), осуществляется преимущественно через фазу сорбированной воды, молекулы которой выступают в качестве дополнительных центров релаксации. Для увлажненных полисахаридов, содержащих подвижные оксиметильные группы, и гибкоцепных алифатических полиамидов (на примере капрона) существенный вклад в процессы спин-решеточной релаксации вносят молекулярные движения, активированные расстекловыванием их аморфной фазы, что дало возможность для этих полимеров зарегистрировать соответственно β - и α -релаксационные переходы.

Keywords: polymers, nuclear magnetic relaxation.

The processes of proton magnetic relaxation in hydrated polymers were studied. It is established that in the presence of water spin-lattice relaxation in rigid-chain polymers that do not contain moving side substituents (for example, aromatic polyamides), is carried out mainly through a phase of sorbed water molecules which act as additional relaxation. For hydrated polysaccharides containing movable oxymethylene group, and flexible-chain aliphatic polyamides (example capron) a significant contribution to the processes of spin-lattice relaxation make molecular motion activated rassteklovkoj their amorphous phase, which gave the opportunity for these polymers to register, respectively, the β - and α -relaxation transitions.

Введение

В процессе получения и эксплуатации многие полимерные материалы контактируют с водой и водяным паром. В полярных полимерах вода, оказывая пластифицирующее действие, способствует интенсификации молекулярных движений и развитию релаксационных процессов, приводящих к перестройке элементов надмолекулярной структуры и, как следствие, к изменению физико-механических свойств материала [1].

На характер молекулярных движений в полимерах в присутствии воды оказывают влияние природа полярных групп, их положение в элементарном звене (боковой радикал или главная цепь), а также гибкость макромолекул, оценка которой по величине статистического сегмента (сегмента Куна) (A) позволяет различать гибкоцепные ($A = 1.7 - 3.0$ нм), полужесткоцепные ($A = 3.0 - 10.0$ нм) и жесткоцепные полимеры ($A > 10.0$ нм) [2 - 3].

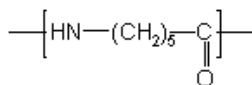
Для изучения молекулярной подвижности и релаксационных свойств системы полимер - вода одним из наиболее информативных является метод ядерной магнитной релаксации, поскольку определяемые экспериментально значения времени спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации зависят от величины и скорости флуктуаций локального дипольного поля, которые, в свою очередь,

напрямую связаны с молекулярным движением. T_1 наиболее чувствительно к быстрым молекулярным движениям с временем корреляции порядка $10^{-8} - 10^{-10}$ с. T_2 более чувствительно к сравнительно медленным движениям спинов (с временем корреляции $\sim 10^{-6}$), то есть к среднемасштабной и крупномасштабной подвижности полимерных цепей и малых молекул как целых [4].

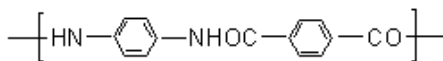
Цель данной работы – показать взаимосвязь процессов ядерной магнитной релаксации со структурой полимеров и характером молекулярной подвижности компонентов в системе полимер – вода.

Экспериментальная часть

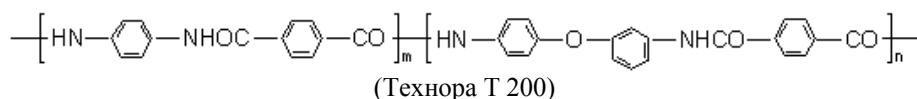
В качестве объектов исследования использовали полиамидные нити технического назначения капрон, кевлар 49, технора Т200. Капрон (поликапроамид производства Белоруссия, ОАО «Гроднохимволокно») принадлежит классу гибкоцепных полимеров; кевлар (поли-*пара*-фенилентерефталамид производства США, Du Pont de Nemour) и технора (полиарамид на основе *п*-фенилендиамина, 3,4'-диаминодифенилоксида и терефталевой кислоты производства Япония, Teijin) являются жесткоцепными. Состав и химическая структура элементарного звена представлены ниже.



(Капрон)



(Кевлар 49)



Центрами сорбции для этих полимеров являются амидные группы, включенные в главную цепь макромолекулы. Более подробная характеристика исследуемых полиамидов приведена в [5].

Для возможности сопоставления результатов дополнительно изучали образцы полисахаридов: порошковую микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) и хитозан (степень дезацетилирования > 0.75 и $\text{MM} \sim (3.1 - 3.7) \cdot 10^5$) производства Sigma-Aldrich Chemie GmbH, относящихся к классу полужесткоцепных полимеров, содержащих подвижные боковые CH_2OH -группы.

Перед исследованиями полиамидные нити отмывали четыреххлористым углеродом и высушивали до постоянной массы при температуре 110°C .

Влагосодержание образцов регулировали термодесорбцией при 110°C после предварительного набухания в жидкой воде в течение 3-х суток.

Для экранирования влияния протонов воды на ядерную магнитную релаксацию в полимерах исследуемые образцы обрабатывали избытком жидкой тяжелой воды (содержание окиси дейтерия 99.9%) при комнатной температуре ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) с многократной сменой порций растворителя, после чего готовили серию с различным содержанием D_2O описанным выше способом.

Параметры ЯМР измеряли на импульсном релаксометре с частотой резонанса на протонах 37 МГц. Для измерения T_1 протонной намагниченности полимера использовали импульсную последовательность «инверсии-восстановления» – $\{180^\circ - \tau - 90^\circ\}$. T_2 протонной намагниченности воды при высокой скорости затухания поперечной намагниченности определяли непосредственно из сигнала спада свободной индукции, а при низкой – с использованием последовательности Карра-Парселла-Мейбума-Гиля (КПМГ) – $\{90^\circ_x - (\tau - 180^\circ_y - \tau - \text{эхо})_n\}$.

Обсуждение результатов

Для изучения молекулярной подвижности и оценки состояния полимерной матрицы в системе полимер – вода наиболее информативной характеристикой является T_1 . В отсутствие сорбированной влаги спин-решеточная релаксация осуществляется, главным образом, за счет структурных неоднородностей полимерной матрицы (вращающиеся радикалы, парамагнитные центры, дефекты кристаллитов). Кроме того, в ядерных спиновых системах кристаллических твердых тел существенна роль спиновой диффузии, которая значительно ускоряет процессы спин-решеточной релаксации, обеспечивая перенос неравновесной спиновой поляризации между областями с различными скоростями релаксации и к примесным парамагнитным центрам.

Для всех исследуемых нами систем на стадии заполнения активных центров сорбции и формирования микрокластеров воды на зависимостях времени спин-решеточной релаксации от равновесного влагосодержания наблюдается снижение и по-

следующий минимум T_1 (релаксационный переход) (рис. 1а – 1в, кривые 1, 2, 5, 7), что указывает на появление дополнительных каналов ядерной магнитной релаксации. Наблюдаемый релаксационный переход может быть обусловлен двумя механизмами:

1) релаксацией матрицы полимера через фазу сорбированной на активных центрах воды, молекулы которой могут выступать в качестве дополнительных подвижных заместителей;

2) активацией молекулярного движения, обусловленного расстекловыванием аморфной фазы полимера в присутствии пластификатора.

Чтобы выяснить какой из механизмов оказывает наибольшее влияние на спин-решеточную релаксацию в увлажненных полярных полимерах измеряли зависимости T_1 от содержания тяжелой воды в полимере. Под влиянием D_2O подвижные протоны функциональных групп полимеров в наименее упорядоченных областях подвергаются изотопному обмену. Это протоны гидроксильных, оксиметильных, amino- и амидных групп, являющихся для исследуемых полимеров основными центрами сорбции и магнитной релаксации.

При сорбции молекул тяжелой воды дейтерированными образцами релаксация матрицы полимера, опосредованная молекулами сорбированной воды, окажется неэффективной, следовательно, снижение T_1 и последующий релаксационный переход в системе дейтерированный полимер – D_2O могут быть обусловлены только интенсификацией движения, обусловленного пластификацией полимера.

Для полисахаридов наличие минимума на зависимости $a(\text{D}_2\text{O}) - T_1$ (рис. 1а, кривые 3, 4), наблюдаемого в соответствии с [6] уже при заполнениях ~2-3 молекулы воды на активный центр, указывает на то, что наибольший вклад в процессы спин-решеточной релаксации вносит пластификация полимера растворителем. Наличие подвижных боковых CH_2OH -групп и сравнительно высокая жесткость полимерных цепей свидетельствуют об активации в присутствии воды β -релаксационного перехода.

В полиамидах подвижные боковые заместители отсутствуют, а центрами сорбции и релаксации являются -CONH-группы, включенные в основную цепь. Поэтому при поглощении дейтерированными образцами молекул тяжелой воды значительно ухудшаются условия распространения спиновой поляризации и T_1 возрастает, достигая максимального значения при влагосодержаниях, соответствующих согласно [5], предельной величине сорбции паров воды (рис. 1б – 1в, кривые 6, 8).

При дальнейшем увеличении содержания D_2O для жесткоцепных малонабухающих кевлара и техноры дальнейшего изменения времени спин-решеточной релаксации не наблюдается (рис. 1б, кривая 6), то есть влияние воды на ядерную магнитную релаксацию этих полимеров ограничивается

величиной сорбции из паровой фазы. Для капрона на аналогичной кривой при влажосодержаниях, соответствующих десяти молекулам воды на каждый

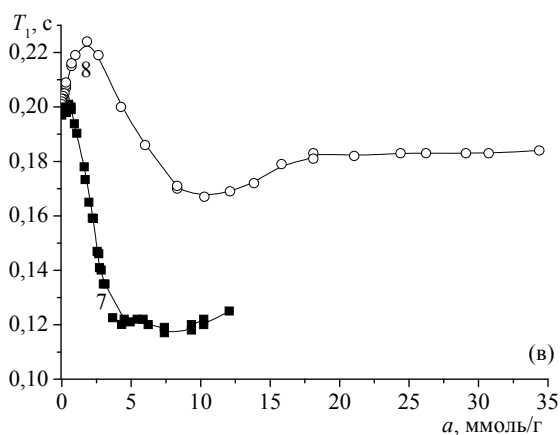
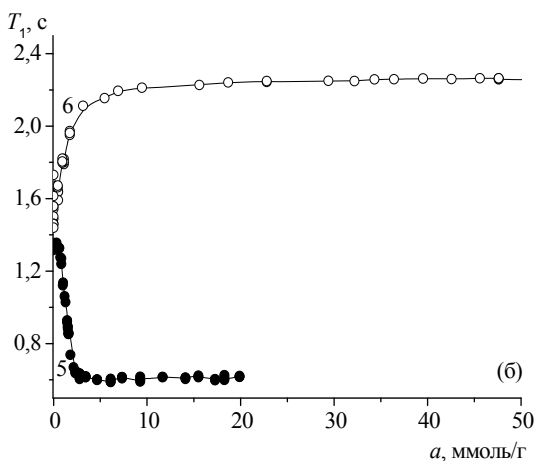
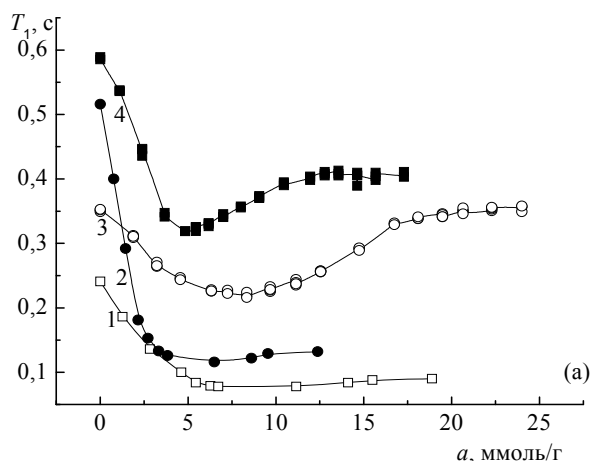


Рис. 1 – Зависимости T_1 от равновесного влажосодержания (а): а – полисахариды (1, 3 – хитозан, 2, 4 – целлюлоза); б – кевлар; в – капрон; 1, 2, 5, 7 – система полимер – H_2O ; 3, 4, 6, 8 – система дейтерированный полимер – D_2O

активный центр («кластерная» вода), наблюдается сглаженный минимум (релаксационный переход) (рис. 1в, кривая 8), свидетельствующий, по нашему

мнению, об увеличении под влиянием пластификатора подвижности фрагментов макромолекулярных цепей, обусловленной высокой лабильностью метиленовых групп полимера в аморфных областях.

Следовательно, на начальных этапах сорбции в полиамидах молекулы сорбата играют лишь роль дополнительного канала ядерной магнитной релаксации, а существенное изменение характера сегментальной подвижности и регистрация α -релаксационного перехода под влиянием пластификатора возможны только в гибкоцепных полярных полимерах.

Выявленные выше закономерности коррелируют с результатами, полученными при анализе зависимостей времени спин-спиновой релаксации протонной намагниченности сорбированной воды от влажосодержания. По характеру указанных зависимостей (рис. 2) чаще всего судят о подвижности сорбата и формах связи его с сорбентом.

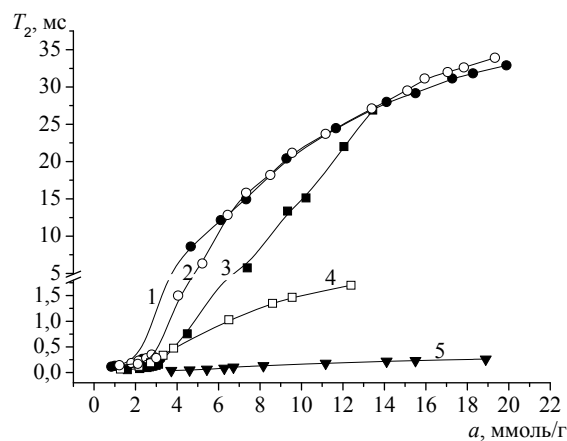


Рис. 2 – Зависимости T_2 от равновесного влажосодержания: 1 – технора, 2 – кевлар, 3 – капрон, 4 – целлюлоза, 5 – хитозан

Качественный анализ указанной зависимости позволяет выделить две фракции воды – связанную (до излома, который соответствует минимуму зависимости $a(H_2O) - T_1$) и относительно свободную. С ростом влажосодержания связь полимер – вода ослабляется, молекулы воды постепенно освобождаются от блокирующего действия матрицы полимера и нарастание T_2 протекает более интенсивно.

Можно видеть, что наибольшая подвижность связанной воды характерна для техноры и кевлара; кроме того для этих полимеров (в отличие от гидрофильных полисахаридов) при влажосодержаниях, превышающих соответствующие минимуму T_1 , подвижность молекул воды резко возрастает, приближаясь к таковой в свободной жидкости. Иными словами жесткая структура ароматических полиамидов препятствует образованию прочных водородных связей между сорбционными центрами полимера и молекулами сорбата и, как следствие, пластификации полимера, вследствие чего вклад воды в интенсификацию молекулярных движений в параамидах оказывается незначительным.

Литература

1. П. В. Козлов, С.П. Папков, *Физико-химические основы пластификации полимеров*. Химия, Москва, 1982. 224 с.
2. С.П. Папков, *Теоретические основы производства химических волокон*. Химия, Москва, 1990. 272 с..
3. К.Е. Перепелкин, *Химические волокна*, 5, 3 – 17 (2000).
4. В.Д. Федотов, Х. Шнайдер, *Структура и динамика полимеров. Исследования методом ЯМР*. Наука, Москва, 1992. 208 с.
5. Т.В. Смотрина, Ю.С. Чулкова, Д.В. Карасев, Н.П. Лебедева, К.Е. Перепелкин, С.Ф. Гребенников, *Журн. физ. хим.*, **83**, 7, 1346-1351 (2009).
6. Т.В. Смотрина, А.К. Смирнов, *Коллоид. журн.*, **70**, 3, 372-375 (2008).

© **Т. В. Смотрина** - канд. хим. наук, доц. каф. физики, Поволжский государственный технологический университет, tatyana-smotrina@yandex.ru; **В. А. Смотрин** - асп. каф. технологии пластических масс КНИТУ, slava-tt-smotrin@yandex.ru; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, stoyanov@mi.ru.

© **T. V. Smotrina** - Candidate of chemical sciences, docent, Department of physics, Volga State Technological University, tatyana-smotrina@yandex.ru; **V. A. Smotrin** - graduate student, Department of technology of plastics, Kazan National Research Technological University, slava-tt-smotrin@yandex.ru; **O. V. Stoyanov** - Professor, Doctor of technical Science, Dean at Faculty of Technology, processing and certification of plastics and composites, Head of Department "Technology of Plastics" at KNRTU, ov_stoyanov@mail.ru.