

УДК 541.64 : 539.107

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ ПОЛИМЕР — НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЕЩЕСТВО МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

А. И. Маклаков, В. С. Дериновский

Кратко рассмотрены основы метода импульсного ядерного магнитного резонанса. Показана связь между измеряемыми магнитными характеристиками и параметрами описывающими молекулярное движение. Рассмотрены особенности извлечения информации о молекулах при изучении сложных систем полимер — низкомолекулярное вещество. Приведены основные результаты исследований методом ЯМР растворов полимеров, пластифицированных полимеров, полимерных студней и композиций, состоящих из низкомолекулярных веществ, адсорбированных на полимерах. Указаны новые возможности применения метода ЯМР.

Библиография — 122 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	749
II. Основы метода импульсного ЯМР	750
III. Растворы полимеров	753
IV. Пластифицированные полимеры	760
V. Студнеобразное состояние полимеров	764
VI. Низкомолекулярные вещества, адсорбированные на полимерах	767

I. ВВЕДЕНИЕ

Системы полимер (П) — низкомолекулярное вещество (НМВ) широко распространены в природе и технике. К ним относятся растворы полимеров, пластифицированные полимеры, студни, композиции, состоящие из малых молекул, адсорбированных на твердом полимере. Для исследования таких полимерных систем используются различные физические методы, одним из которых является ЯМР. В ряде случаев этот метод обладает уникальными возможностями. Так, он дает возможность изучать особенности структуры сложных полимерных композиций, состояние молекул НМВ, качество растворителя, характер молекулярного движения, помогает оценить завершенность процесса введения НМВ в П и т. п.

Однако нередко возможности этого метода при исследовании систем П—НМВ полностью не оцениваются и в ряде обстоятельств моно-графий, посвященных, например, студнеобразному состоянию П¹, пластифицированному ПВХ², результатам, полученным методом ЯМР, не придается должного значения.

Цель настоящего обзора: 1) дать основные сведения об импульсной методике ЯМР, часто используемой для исследования таких композиций, 2) рассмотреть особенности извлечения информации о молекулах, 3) привести основные результаты исследования систем П—НМВ и 4) указать на новые возможности применения ЯМР для изучения таких композиций. В него включены работы последних лет (до 1976 г.), в которых даются выводы об особенностях изучаемых объектов с молекулярной точки зрения.

II. ОСНОВЫ МЕТОДА ИМПУЛЬСНОГО ЯМР

Для изучения структуры и свойств вещества используют три способа наблюдения ЯМР: 1) ЯМР высокого разрешения, 2) ЯМР широких линий и 3) импульсный ЯМР. Общие физические основы метода подробно описаны в ряде монографий (например, ^{3, 4}) и не будут здесь рассматриваться. Особенности первой методики, являющейся одним из разделов радиоспектроскопии и дающей возможность изучать структуру молекул, в том числе и полимерных, обстоятельно рассмотрены в ^{5, 6}. То же можно сказать и о методе ЯМР широких линий ^{4, 7}. Наиболее перспективной методикой ЯМР для изучения рассматриваемых в данном обзоре систем является импульсная, на основах которой мы кратко остановимся.

Для наблюдения сигнала образец помещают в постоянное магнитное поле H_0 , перпендикулярно которому приложено переменное импульсное магнитное поле H_1 , создаваемое импульсным радиопередатчиком с частотой $\omega_0 = \gamma H_0$, где γ — гиromагнитное отношение резонирующих ядер. Радиоимпульс поворачивает вектор намагниченности \mathbf{M} образца на определенный угол, величина которого зависит от длительности импульса. Обычно применяются импульсы, вращающие \mathbf{M} на 90° ($\pi/2$ -импульс) или на 180° (π -импульс). Если система ядер (обычно протонов) до подачи импульса находилась в равновесном состоянии, то $\mathbf{M}_0 \parallel \mathbf{H}_0$, где \mathbf{M}_0 — равновесная намагниченность системы. Спустя некоторое время t после подачи, например, $\pi/2$ -импульса, вектор намагниченности имеет две компоненты: перпендикулярную $M_\perp(t)$ и параллельную $M_\parallel(t)$ по отношению к направлению \mathbf{H}_0 . Процесс ядерной релаксации состоит тогда в приближении значения $M_\perp(t)$ к нулю, а $M_\parallel(t)$ к M_0 . Интенсивность получаемого в импульсных экспериментах по ЯМР сигнала в зависимости от последовательности и длительности импульсов пропорциональна либо $M_\parallel(t)$, либо $M_\perp(t)$ ⁸. Сигнал, пропорциональный $M_\perp(t)$, называют спадом свободной индукции (ССИ), который является Фурье-преобразованием линии поглощения, получаемой стационарными методами ЯМР.

Блох предположил, и это подтверждается опытом, что

$$M_\parallel(t) = M_0[1 - \exp(-t/T_1)], \quad (1a)$$

$$M_\perp(t) = M_0 \exp(-t/T_2), \quad (1b)$$

где T_1 и T_2 — времена продольной (спин-решеточной) и поперечной (спин-спиновой) ядерной магнитной релаксации, которые и являются дополнительной полезной информацией, даваемой методом импульсного ЯМР. Если форма и линии поглощения ЯМР — лоренцева, то $M_\perp(t)$ описывается уравнением (1b), а ширина линии δ обратно пропорциональна T_2 .

Однако соотношения (1a) и (1b) оказались строго справедливыми лишь для молекул, содержащих пару ядер и участвующих в изотропном быстром вращении. В других случаях они могут не выполняться. Так, для трехспиновой анизотропно вращающейся системы ⁹, четырехспиновых систем ¹⁰, ряда расплавов полимеров ^{11, 12}, некоторых полимеров, находящихся в высокозластическом состоянии ^{13, 14}, спады значений $M_\parallel(t)$ и $M_\perp(t)$ неэкспоненциальны, что заставляет вводить эффективные времена релаксации ¹¹. В последнее время для изучения полимерных систем используют время спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат T_{10} ⁸. Весьма интенсивно начали развиваться исследования по ядерной релаксации на ¹³C при естественном содержании этого изотопа в образцах. Полное подавление спин-спинового взаимо-

действия с протонами, увеличение чувствительности импульсных спектрометров и возможность наблюдения релаксации на отдельных фрагментах молекул (CH_3 —, — CH_2 — и т. д.) открывают уникальные перспективы для изучения сложных полимерных систем¹⁵.

Другой важной характеристикой изучаемых систем, получаемой с помощью импульсной методики ЯМР, является коэффициент самодиффузии D_s ⁸. Следует заметить, что используемый метод измерения D_s дает возможность измерить отдельно трансляционную подвижность молекул полимера и НМВ в отсутствии градиента концентрации компонент.

1. Связь параметров ЯМР с характеристиками молекулярного движения

Времена поперечной и продольной ядерной магнитной релаксации являются магнитными параметрами изучаемых систем и самостоятельного интереса при изучении полимеров не представляют. Однако если ядерная релаксация в полимерных системах осуществляется за счет модуляции ядерного диполь-дипольного взаимодействия молекулярным движением (что и имеет место для большинства полимеров⁴, исключая полимеры с сопряженными связями¹⁶), то имеется возможность установить связь между T_1 и T_2 с одной стороны, и характеристиками молекулярного движения — с другой.

Интенсивность молекулярного движения характеризуется кинетической энергией молекул E . Так, для невзаимодействующих молекул с моментом инерции I' , вращающихся вокруг оси с угловой скоростью ω , из кинетической теории следует:

$$E = \frac{I' \omega^2}{2} = \frac{kT}{2}. \quad (2)$$

Если ввести широко используемое в ЯМР при описании молекулярного движения время корреляции τ_c как время поворота молекулы на угол, равный одному радиану¹⁷, то из (2) следует, что $\tau_c^2 \sim I'/T$. Отсюда видно, что при постоянной температуре τ_c зависит от момента инерции кинетической единицы, участвующей в движении. Поэтому в растворах полимеров, например, можно ожидать, что τ_c вращения сегмента должно быть больше τ_c молекул растворителя. Если времена магнитной релаксации связаны с τ_c , то имеется возможность измерить скорость релаксации макромолекул и молекул НМВ отдельно, что в ряде случаев и делается.

Вид зависимости T_1 и T_2 от τ_c определяется типом молекулярного движения кинетической единицы и ее структурой. Так, для изотропного вращения молекул, содержащих два ядра³, имеем

$$T_1^{-1} = \frac{2}{5} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} I(I+1) \left(\frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^2} \right), \quad (3a)$$

$$T_2^{-1} = \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} I(I+1) \left(\frac{3}{5} \tau_c + \frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} + \frac{2}{5} \cdot \frac{\tau_c}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^2} \right), \quad (3b)$$

где I — спин ядра, \hbar — постоянная Планка, r — расстояние между ядрами. Аналогичные соотношения записываются и для скоростей релаксации, определяемой поступательным движением двухспиновых молекул¹⁸. Если молекулярное движение описывается спектром времен корреляций, то выражения (3) несколько усложняются. Модифицированные с

учетом спектра τ_c выражения для T_1 , приведены в¹⁹, для T_2 — в²⁰. Следует отметить, что для релаксации, осуществляемой за счет сегментального движения макромолекул, соотношения типа (3) получены только в случае очень разбавленных растворов^{21, 22}, хотя часто при интерпретации экспериментальных результатов по T_1 и T_2 в блочных полимерах или их концентрированных растворах используют формулы (3); это приводит в ряде случаев к неверным результатам²³.

Если релаксация осуществляется при помощи нескольких механизмов, то суммарное время релаксации, например поперечной, имеет вид

$$T_2^{-1} = \sum_i T_{2i}^{-1}, \quad (4)$$

где T_{2i} — время релаксации по i -тому механизму.

2. Особенности ядерной релаксации в многофазных системах

Проведенное выше рассмотрение относится к однофазным системам, которые характеризуются единственными значениями T_1 и T_2 . Нетрудно видеть, что рассматриваемые системы полимер — низкомолекулярное вещество с точки зрения ЯМР являются «многофазными»²⁴. Под «фазой» в ЯМР обычно понимается совокупность магнитных ядер, характеризующихся одним и тем же временем релаксации. Параметрами i -той фазы являются времена релаксации T_{1i} , T_{2i} , населенность p_i , т. е. доля ядер, относящихся к этой фазе, и время существования τ_i ядер в данной фазе. Если ядра переходят из одной фазы в другую, то говорят о наличии обмена в системе; при этом вероятность перехода из i -той фазы равна τ_i^{-1} .

Спады поперечной и продольной намагниченности, несущие полезную информацию об образцах, состоящих из n фаз, могут быть аналитически записаны²⁵ в следующем виде:

1) для случая «быстрого» обмена, когда $\tau_i \ll T_{1i}$ или T_{2i} ,

$$M_{\perp}(t) = \exp(-t/T_{2m}), \quad (5a)$$

где $T_{2m}^{-1} = \sum_{i=1}^n p_i T_{2i}^{-1}$, т. е. поперечная намагниченность образца описывается единственной экспонентой со средним временем T_{2m} .

2) для случая «медленного» обмена, когда $\tau_i \gg T_{1i}$ или T_{2i} ,

$$M_{\perp}(t) \sim \sum_{i=1}^n p_i \exp(-t/T_{2i}), \quad (5b)$$

т. е. спад намагниченности описывается суммой экспонент и временами, характерными для каждой фазы. Если провести соответствующее разложение кривой $M_{\perp}(t)$ ²⁵, то можно получить величины p_i и T_{2i} для каждой фазы;

3) в случае «промежуточного» обмена, когда $\tau_i \sim T_{1i}$ или T_{2i} , расчет удается провести лишь для двухфазных систем ($i=1, 2$):

$$M_{\perp}(t) \cong \sum_{i=1}^2 p'_i \exp(-t/T'_{2i}). \quad (5b)$$

Входящие в (5b) измеряемые p'_i и T'_{2i} отличаются от истинных параметров p_i , T_{1i} , T_{2i} , характеризующих фазу. Так, например,

$$T'_{2i} = f(T_{2i}, p_j, \tau_j), \quad (5)$$

где $j=1$ и 2 , а вид функции f приведен в²⁵ или в обзоре²⁶. Выражения (5) справедливы, если резонансные частоты ω_0 ядер каждой фазы одинаковы; в противном случае соотношения между наблюдаемыми и истинными параметрами фаз усложняются²⁷.

3. Извлечение информации о молекулах сложных систем из данных ЯМР

Рассмотрение соотношений (3) и (5) показывает, что извлечение информации о молекулярных характеристиках систем П—НМВ сложно и состоит из нескольких этапов. Для получения параметров, описывающих кинетическое состояние систем, обычно 1) измеряются магнитные параметры (T_{1i}' , T_{2i}' , p_i' и т. п.), которые, вообще говоря, могут отличаться от истинных, характеризующих каждую фазу; 2) устанавливается связь между измеряемыми магнитными величинами и ответственными за них кинетическими единицами (сегмент макромолекулы, ее боковые группы, молекулы растворителя и т. п.); 3) по формулам типа (5в) вычисляются истинные магнитные параметры каждой фазы (T_1 , T_{2i} , p_i); 4) системе приписывается определенный механизм релаксации, устанавливаются тип и особенности движения каждой кинетической единицы и 5) определяются времена корреляции молекулярных движений полимера и низкомолекулярного вещества.

Первый этап не нуждается в пояснениях: он состоит из измерения магнитных параметров, значения которых могут быть искажены обменными процессами²⁸, происходящими в изучаемых объектах (поступательное перемещение молекул из «фазы» в «фазу», спиновая диффузия, протонный обмен и т. п.). Поскольку рассматриваемые системы характеризуются несколькими временами поперечной и продольной релаксации, то вторым этапом обработки является соотнесение измеряемых величин с конкретными кинетическими единицами, движение которых определяет то или иное время релаксации. Этот процесс требует особой осторожности, так как может привести к неправильной трактовке результатов. Для более надежного соотнесения времен с кинетическими единицами дейтерируют одну из компонент системы (обычно растворитель) и наблюдают резонанс на ^1H и $^{2\text{D}}$ ²⁹. Далее по одному из уравнений (5) вычисляют истинные значения T_{1i} , T_{2i} , p_i и т. п. (третий этап). Затем, исходя из общих соображений или используя дополнительную информацию, приписывают каждому времени релаксации определенный механизм (диполь-дипольное, квадрупольное, спин-вращательное взаимодействие и т. д.), задаются типом движения кинетических единиц и его особенностями (непрерывное вращение, скачки на большой угол и т. п., наличие спектра значений τ_c). Это дает возможность выбрать определенную зависимость между временами корреляции движений и временами магнитной релаксации (см. например, уравнение (3)) и затем вычислять значения τ_c (пятый этап). Примером рассмотренной последовательности анализа данных ЯМР являются работы по изучению адсорбированных систем³⁰ и растворов полимеров³¹.

Полученные за последние годы конкретные результаты применения ЯМР для изучения интересующих нас систем рассмотрены ниже.

III. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

1. Изучение структуры раствора

Измерение времен ядерной релаксации полимеров позволяет получить информацию о структуре растворов^{4, 32—34}. Так, в³³ изучалась микроскопическая неоднородность растворов ПММА — бензол. Оказалось,

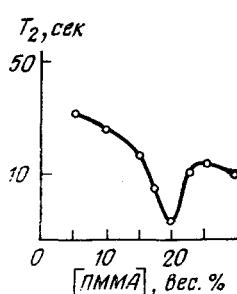


Рис. 1

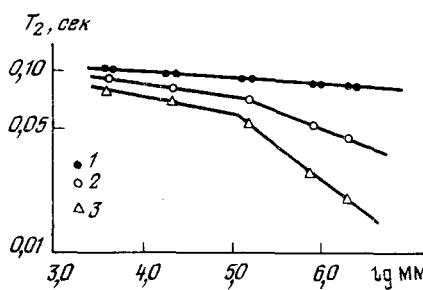


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационная зависимость T_2 бензола в растворе синдиотактического ПММА с молекулярной массой $2,2 \cdot 10^6$ ³³

Рис. 2. Зависимость T_2 для CH_3 -группы системы ПИБ— CCl_4 от молекулярной массы ММ при 35°C ; содержание полимера равно: 1 — 0,05; 2 — 0,20; 3 — 0,30 объемных долей³⁴

что в зависимости от концентрации полимера значение T_2 проходит через минимум (рис. 1). Появление минимума является следствием диффузии молекул бензола через области неоднородности раствора. Проведя полукачественную оценку этого эффекта авторы нашли, что средний размер неоднородности 200 \AA , что грубо совпадает с величиной радиуса вращения сегмента полимера.

При изучении растворов полизобутилена (ПИБ) в CCl_4 на кривых зависимости T_2 от концентрации или от молекулярной массы полимера обнаруживаются характерные изломы³⁴ (рис. 2), свидетельствующие о существовании некоторой критической молекулярной массы или критической концентрации, при которой резко меняются свойства системы. По мнению авторов, в изучаемых растворах при молекулярных массах и концентрациях полимера больше критических образуются зацепления. Предполагается, что ими являются узлы флюктуационной сетки, образованной макромолекулами и их надмолекулярными образованиями. Изменение локальной подвижности, определяющей T_2 , с концентрацией контролируется образованием и густотой этой сетки.

На наличие свободных полостей в концентрированных растворах атактического ПС в анизоле, находящихся в стеклообразном состоянии, указывается в³⁵. Молекулы НМВ, находящиеся в полостях, совершают вращательные и трансляционные «перескоки» при низких температурах. Найдено, что молекулы НМВ при этом имеют тенденцию к ассоциации^{35, 36}. Уширение линий поглощения ЯМР ^{13}C в растворах ПИБ в CCl_4 ³⁷ указывает на частичную перепутанность макроцепей, которая растет с увеличением молекулярной массы полимера и может быть одной из причин образования пространственной сетки в растворе.

Возможность структурных перестроек в растворах полимеров отмечается в³⁸, где обнаружено, что время корреляции, характеризующее подвижность молекул воды, взаимодействующих с макромолекулами полиакриловой кислоты (ПАК), возрастает с увеличением температуры от 10 до 80°C , а в растворе с полиметакриловой кислотой падает. Перестройки связываются с разворачиванием клубка цепей, вызванным перераспределением водородных связей. Найдено также, что рыхлая макромолекула ПАК может гидратировать почти в два раза больше воды, чем более жесткая ПМАК. Предполагается, что наличие структур у макро-

молекул создает стерические затруднения для взаимодействия между водой и макромолекулой.

Попытка определить доли макромолекул, находящихся в спиральной и клубковой конформациях, в водных растворах серумальбумина сделана в ^{39, 40}. Однако авторы работы ⁴¹ считают, что информация, полученная в ^{39, 40} о конформациях гидратированных макромолекул протеинов, является сомнительной. Те же самые экспериментальные результаты авторы ⁴¹ объясняют, считая, что движение макромолекул полимера в растворе характеризуется некоторым спектром времен корреляции с максимумом при $\tau = 10^{-9, 3}$ сек.

Дополнительная информация о структуре растворов получена на основе изучения коэффициентов самодиффузии как молекул НМВ, так и макромолекул в аprotонных растворителях ^{42, 50}. Для интерпретации результатов обычно применяют теорию свободного объема Фуджиты ⁵¹. В работах ⁴²⁻⁴⁴ определены параметры, характеризующие размеры «критических» областей для диффузионного движения в растворах натурального каучука (НК), ПИБ, полистирола (ПС) и полиметилметакрилата (ПММА). Установлено, что: 1) при трансляциях наибольшие нарушения упаковки молекул растворителя в окрестности макромолекул наблюдаются в случае жесткоцепных полимеров; 2) процесс самодиффузии молекул НМВ осуществляется в виде обмена местами кинетических единиц полимера и целых групп молекул растворителя.

При изучении самодиффузии НМВ в системе ПС — бензол и ПС — циклогексан показано ⁴⁵, что минимальный свободный объем, необходимый для «скачков» молекул растворителя, во второй системе в $\sim 1,5$ раза больше, чем в первой. Аналогичные данные получены для растворов ПММА в бензоле и ацетоне ⁴⁶. Для тех же растворов изучена температурная зависимость свободного объема и определен коэффициент расширения свободного объема в ПММА.

Изучение D_s растворителя при увеличении концентрации полимеров (ПММА, ПС) ^{45, 46} позволяет высказать предположение об образовании полостей внутри перепутывающихся макромолекул, в которые попадают молекулы НМВ и затормаживаются там. Причиной торможения трансляционного движения малых молекул, по мнению авторов работ ^{45, 46, 50}, является образование короткоживущих глобул и небольших полостей, в которых находятся молекулы растворителя. Косфельд ⁴⁵ приходит к выводу, что самодиффузия молекул растворителя определяется движением макромолекул. Характер концентрационных зависимостей D_s макромолекул позволяет высказать ряд заключений о расположении макромолекул в растворе ^{42, 44, 47}.

2. Оценка качества растворителя

Качество растворителя оказывает существенное влияние на межмолекулярное взаимодействие компонент в растворах полимеров, которое определяет молекулярную подвижность. Так как T_1 , T_2 и D_s зависят от последней, то измерение ядерных магнитных характеристик дает возможность судить о качестве растворителя.

Впервые суждения о качестве растворителя на основе анализа T_1 были высказаны в работе ⁵² на примере изучения разбавленных растворов ПИБ в «хорошем» (CCl_4) и «плохом» (C_6D_6) растворителях в широкой области температур и молекулярных масс полимера. Сравнение T_1 образцов при равных долях растворителя показывает, что релаксация в хорошем растворителе проходит быстрее, чем в плохом. Было также найдено, что минимум T_1 , обязанного вращению CH_3 -групп полимера, в

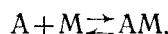
хорошем растворителе расположен на 25° С ниже, чем в худшем растворителе, минимальное значение T_1 меньше. Этот факт, по-видимому, свидетельствует о том, что конформации макромолекул в хорошем растворителе таковы, что они создают меньшие стерические затруднения для вращения CH_3 -групп.

Позже было найдено^{53, 54}, что качество растворителя сходным образом влияет на величину внутримолекулярной подвижности и в умеренно концентрированных растворах. К этому выводу приходят, изучая температурные и концентрационные зависимости времен T_1 и T_2 для растворов ПС и ПММА в аprotонных растворителях C_2Cl_4 , C_6D_{12} и т. д. Таннер⁴⁷ и сотр. обнаружили, что трансляционные движения макромолекул полиэтиленоксида небольшой молекулярной массы (~1 тыс.) в хорошем (CDCl_3) растворителе интенсивнее, чем в плохом (CCl_4), а для больших макромолекул (~870 тыс.) — наоборот. Это объясняется авторами⁴⁷ исходя из учета влияния вязкости растворителя, а также сольватации и формы макромолекул в растворе.

3. Состояние молекул растворителя

В⁵⁵ изучено состояние молекул CH_2Cl_2 в растворе атактического ПС, содержащего 0,10—0,24 объемных долей растворителя. Система характеризуется слабым взаимодействием П — НМВ. Вычисление времен корреляции молекул растворителя, находящихся в окружении себе подобных (τ_{pp}) и вблизи макромолекул (τ_{pn}), показало, что $1 \leq \tau_{pn}/\tau_{pp} \leq 2$. По мнению автора⁵⁵, это свидетельствует о том, что в растворе ПС — CH_2Cl_2 имеется лишь одно окружение для молекул НМВ и нельзя выделить «свободный» и «связанный» растворитель. Торможение малых молекул более эффективно в среде полимера с большей молекулярной массой. Увеличение «времени жизни» молекулы CH_2Cl_2 в «ловушке» с увеличением полимерной концентрации вызвано исключительно влиянием цепей макромолекул, а не какими-либо особыми взаимодействиями между π-системой бензольного кольца и молекулой CH_2Cl_2 .

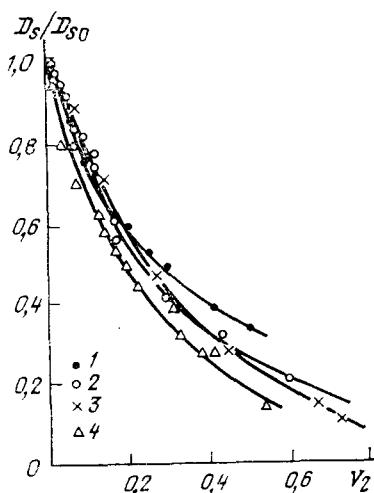
Состояние молекул растворителя в слабо концентрированных растворах полимеров обстоятельно изучено в работах^{31, 56—59}. В них рассмотрены растворы с сильным межмолекулярным взаимодействием (водородные связи); изучены температурные и концентрационные зависимости времен ядерной спин-решеточной релаксации T_1 на протонах, дейтеронах, ядрах хлора, и измерены коэффициенты самодиффузии. Поведение растворителя описывается при помощи простой модели с двумя состояниями.



когда молекула растворителя А может находиться либо в свободном, либо в связанном (в виде сольвата AM с макромолекулой M) состоянии. На примере растворов поливинилпирролидона (ПВП) в хлороформе, где образуется водородная связь между карбонильной группой пирролового кольца и атомом дейтерия хлороформа, установлено, что «время жизни» водородной связи (~5·10⁻¹¹ сек) велико по сравнению со временем вращательной корреляции молекул чистого хлороформа (~10⁻¹² сек), но очень коротко по сравнению с самым быстрым движением макромолекулы (~10⁻⁹ сек)³¹. В растворе ПВП — пиррол⁵⁹ «время жизни» водородной связи примерно в два раза больше, чем время жизни этой связи в системе ПВП — хлороформ. Реориентация пирролового кольца вокруг С—Н-связи в комплексе с полимером замедляется

в 10 раз по сравнению с реориентацией чистого пиррола, в то время как вращение молекул хлороформа в комплексе с ПВП замедляется всего в три раза. По мнению авторов, «время жизни» водородной связи можно рассматривать как «время жизни» сольваты полимер — растворитель.

Рис. 3. Зависимость отношения коэффициента самодиффузии растворителя D_s в растворе к коэффициенту самодиффузии чистого растворителя D_{s0} от объемной доли полимера для систем: 1 — НК-бензол, 2 — ПИБ-бензол, 3 — ПИБ-толуол, 4 — ПММА — толуол⁴⁴



Сравнение результатов исследований растворов ПС с метиленхлоридом⁵⁵ и поливинилпирролидона с CDCl_3 ³¹ показывает, что состояние молекул растворителя в значительной мере определяется величиной взаимодействия между полимером и молекулами НМВ. В системах с сильным взаимодействием компонент возможно разделение молекул на «связанные» и «свободные».

Изучение протонной и дейtronной релаксаций в растворах ПММА — бензол⁵⁷ показало, что в отсутствие сильного взаимодействия полимер — растворитель «время жизни» связи между компонентами того же порядка, что и время вращательной корреляции молекулы бензола. Вместе с тем время корреляции поступательного движения бензола ($\sim 10^{-10}$ сек) почти на два порядка больше времени корреляции вращательного движения.

Увеличение концентрации полимера в растворе, как и следует ожидать, приводит к уменьшению вращательной и трансляционной подвижности молекул НМВ^{43, 44}. Обращает на себя внимание тот факт, что торможение молекул, характеризуемое отношением D_s/D_{s0} очень слабо зависит от природы полимера, так и от типа НМВ (рис. 3). Тем не менее в⁴³ на основе изучения D_s молекул H_2O , CH_3COOH , CH_3OH , CH_2Cl_2 в растворах поливинилпирролидона утверждается, что чем сильнее взаимодействие полимер — растворитель, тем сильнее торможение последнего.

Торможение молекул ацетона в растворах, содержащих от 0 до 20 вес. % ПММА, в широком диапазоне температур исследовано в⁶⁰ методом спин-решеточной релаксации на ^1H и ^{13}C . Обнаружено, что введение полимера вплоть до 10 вес. % не оказывает влияния на трансляционную и вращательную диффузию молекул ацетона, однако при 20 вес. % их подвижность резко уменьшается. Факт резкого торможения молекул растворителя в узком диапазоне концентраций объясняется образованием запутанной сетки макромолекул.

4. Изучение избирательной сольватации

Самостоятельным направлением исследований комплексообразования в растворах полимеров методом ЯМР является изучение избирательной сольватации полимером одного из компонентов в смеси из двух растворителей^{29, 61-64}. Смеси выбираются так, что один компонент является хорошим растворителем, а другой — плохим. Лиу⁶¹ впервые обнаружил, изучая T_1 для систем ПИБ+ CCl_4 (C_6H_{12})+ CH_2Cl_2 и ПММА+ CCl_4 + CH_3COCH_3 (CH_2Cl_2), что время спин-решеточной релаксации одного из компонентов смеси растворителей сильно зависит от типа введенного полимера, т. е. взаимодействие полимера с этим компонентом раствора сильнее, чем с другой. В указанных выше системах CH_2Cl_2 является хорошим растворителем для ПММА, но плохим для ПИБ.

Исследование спин-решеточной релаксации смесей $\text{C}_6\text{H}_6+\text{C}_6\text{H}_{12}+\text{PC}$, $\text{C}_6\text{H}_6+\text{CCl}_4+\text{PMMA}$, $\text{CHCl}_3+\text{CCl}_4+\text{PMMA}$ и $\text{C}_6\text{H}_6+\text{CHCl}_3+\text{PMMA}$ ⁶², с различными соотношениями компонентов НМВ при постоянной концентрации полимера позволило установить, что в смесях с ПС бензол (хороший растворитель) предпочтительнее сольватируется, причем его мономерное звено связывает четыре молекулы C_6H_6 . Число молекул бензола и хлороформа, адсорбированных на мономерном звене ПММА, равно соответственно 5 и 4.

В растворах поливинилпирролидона²⁹ в смеси растворителей, состоящей из хлороформа (хороший растворитель) и циклогексана (плохой растворитель), обнаружено торможение вращения молекул CHCl_3 при увеличении содержания полимера и неизменность подвижности C_6H_{12} . Этот факт объясняется предпочтительной сольватацией ПВП с хлороформом. Аналогичную избирательную сольватацию ПС с хлороформом наблюдали в смесях ПС+ $\text{CHCl}_3+\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ²⁹.

Оригинальный подход к изучению сольватационного равновесия в системе со смесевым растворителем $\text{CCl}_4+\text{PMMA}+\text{C}_6\text{H}_6$ при 31°С в области концентраций полимера от 0 до 100 г/л дан в^{63, 64}. Автор вводит константу равновесия для процесса обмена молекулами растворителя K , зависящую от концентрации молекул обоих растворителей — свободных и вовлеченных в сольватные комплексы с полимером.

Для определения K используется измерение T_1 протонов бензола при различных концентрациях полимера. Найдено, что в указанной выше системе результирующее значение константы равновесия обмена $K=2,5\pm 0,5$; с другой стороны, в системе $\text{C}_6\text{O}_6+\text{PMMA}+\text{C}_6\text{H}_6$, где не наблюдается избирательной сольватации, $K=0$. Таким образом, величина K является удобной мерой предпочтительной сольватации одного компонента (C_6H_6).

5. Фазовое расслоение в растворах

Информация о межмолекулярных взаимодействиях в условиях, предшествующих расслоению раствора, получены в⁵³ при исследовании растворов ПС в аprotонных растворителях (CCl_4 , CDCl_3 , $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ и C_6D_{12}) различной концентрации. Количество полимера менялось от 5 до 40 мол.%, а его молекулярная масса — от 10^4 до 10^6 . Температурные зависи-

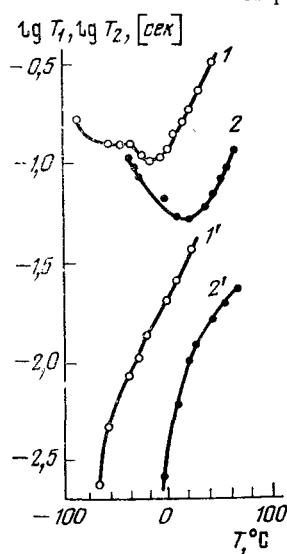


Рис. 4. Температурные зависимости $\lg T_1$ (кривые 1, 2) и $\lg T_2$ (кривые 1', 2') для растворов ПС в $\text{C}_6\text{D}_6\text{CD}_3$ при концентрациях 5 (кривые 1, 1') и 40 вес.-% (кривые 2, 2')⁵³

мости T_1 и T_2 для растворов ПС в $C_6D_5CD_3$ представлены на рис. 4. Авторы полагают, что ступенчатое изменение T_1 отражает изменение состояния макромолекул, заключающееся в появлении долгоживущих контактов полимер — полимер (ассоциаты, агрегаты), т. е. расслоение раствора. Наблюдаемое при этом время T_1 является средневесовым, относящимся к протонам и высокоподвижных и заторможенных макромолекул, вследствие появления долгоживущих межцепенных контактов.

Обнаружено⁵², что время T_2 в разбавленных растворах также меняется при начале фазового расслоения.

6. Особенности движения макромолекул

Механизмы движения макромолекул ПИБ в аprotонных растворителях изучены авторами работы⁵², которые нашли две формы движения макромолекул: 1) низкотемпературную — переориентация CH_3 -групп, 2) высокотемпературную — сегментальное движение. Добавление низкомолекулярного вещества облегчает вращение CH_3 -групп, движение которых в чистом полимере не является свободным.

Аналогичную задачу изучения локальных форм движения (вращения CH_3 -групп и переориентации Si — C-связи) макромолекул решают⁶⁵ на примере растворов ПДМС различных молекулярных масс в протонных (C_6H_6 , C_6H_5Cl) и аprotонных (C_6D_6 , C_6D_{12} , CCl_4) растворителях. Концентрация полимера в растворе менялась от 1 до 20 г на 100 мл растворителя. Считается, что заторможенность вращения CH_3 -групп увеличивается с ростом молекулярной массы полимера при достаточно больших его концентрациях из-за возникающих стерических затруднений.

В растворах полиэтиленоксида в HCl , H_2O , D_2O , DCl и пентахлорэтане ($CHCl_2CCl_3$) изучаются движения, связанные с конформационными переходами вокруг C—C-связей⁶⁶. Отмечается, что вращение всей молекулы влияет на релаксацию только в низкомолекулярных олигомерах, т. е. с уменьшением молекулярной массы механизм движения макромолекул изменяется от сегментального к вращению молекул как целых.

Установлено влияние молекулярной массы полимера на степень торможения поступательного движения молекул растворителя^{42, 44, 49}. Новые возможности для изучения движения макромолекул открывает метод ЯМР ^{13}C ^{37, 67-73}. Обнаружено, что в 20 %-ном растворе ПИБ в $CDCl_3$ движение углеродной цепи почти изотропно³⁷. Изучение растворов ПС — тетрахлорэтилен при тех же концентрациях показало, что вращение фенильных групп полимера подвержено значительному стерическому торможению, ибо их время корреляции заметно длиннее, чем эффективное время корреляции сегментального движения⁶⁷. Установлено, что при малых молекулярных массах макромолекулы движутся как целое и эти движения определяют наблюдаемое T_1 , а при высоких молекулярных массах преобладающим является внутреннее (сегментальное) движение полимерной цепи, которое является достаточно быстрым⁶⁴⁻⁷³.

Сравнение энергий активации сегментального движения в растворах полиэтилена (ПЭ), полипропилена и ПИБ в *o*-дихлорбензоле показало³⁷, что энергии активации E возрастают при переходе от ПЭ к ПИБ. Это обуздано стерическими затруднениями движения метильных групп при их введении в полимер в качестве боковых цепочек. Изучение релаксации на ядрах ^{13}C показало⁷³, что движение молекул полипропиленоксида (ППО) и ПИБ с молекулярной массой 2500 в $CDCl_3$ зависит от сил трения, приложенных со стороны непосредственного окружения. Непосредственным окружением, по мнению автора⁷³, является первая сольватная оболочка, которая считается сформированной, если отноше-

ние числа молекул $CDCl_3$ к числу мономерных звеньев равно 5. Установлено, что движение CH_3 -групп ПИБ сильно заторможено и их переориентация осуществляется кооперативно с соседними метильными группами. Утверждается, что в растворах ППО и ПИБ, в которых отношение числа молекул растворителя к числу мономерных звеньев превышает 5, корреляция движения основной цепочки исчезает на расстоянии, равном длине 2–3 мономерных единиц.

IV. ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Пластифицированные полимерные системы отличаются от растворов большим содержанием полимера и, как следствие, очень высокой вязкостью. Сложность изучения таких объектов методом ЯМР обусловлена тем, что обычно в качестве пластификаторов используются высококипящие жидкости, молекулы которых велики по объему, сложны по структуре и обладают большим числом внутренних степеней свободы; дегидрирование таких молекул обычно затруднено. Однако в последние годы получен ряд результатов, показывающих перспективность применения ЯМР, особенно импульсного, для изучения таких систем.

Как было установлено²⁴, пластифицированные полимеры с точки зрения ЯМР являются многофазными системами, обмен между фазами в которых, как правило, отсутствует или является достаточно медленным. Наиболее информативно в этом случае изучение спадов поперечной намагниченности⁷⁴, из которых по уравнению (5б) определяют время ядерной релаксации T_2 . Образцы с умеренным содержанием пластификатора (до 80 вес. %) описываются в широком интервале температур двумя временами T_2 ; длинным T_{2a} и более коротким T_{2b} . Первое из них характеризует в основном протоны пластификатора, второе — протоны полимера⁷⁵.

1. Оценка характера пластификации полимеров

В первых работах^{76, 77} по изучению пластифицированного ПВХ импульсным методом показано, что при комнатной температуре T_{2a} молекулярного пластификатора, введенного в полимер, на 2–3 порядка меньше, чем T_{2a}^0 для чистого пластификатора, в то время как в полимере, пластифицированном структурным пластификатором, $T_{2a} \sim T_{2a}^0$. Эта особенность позволяет по измерению времени поперечной релаксации сразу оценивать тип пластификатора.

Концентрационные зависимости $\lg[T_{2a}/T_{2a}^0]$ для молекулярного пластификатора (рис. 5) описываются уравнением²⁴:

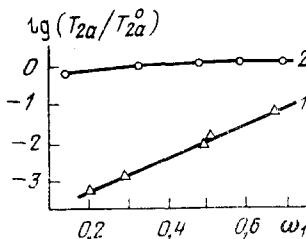
$$\lg[T_{2a}/T_{2a}^0] = A\omega_1 + B$$

где ω_1 — весовая доля пластификатора, А и В — константы, зависящие от характера взаимодействия полимер — пластификатор (большие значения А и малые В соответствуют сильному, а малые значения А и большие В — слабому взаимодействию). В ряде систем (например, в ПВХ, пластифицированном глицерином, этилстеаратом, касторовым маслом, фталатами, себацинатами) вид и положение кривых, отвечающих этой зависимости, дают возможность определить пределы совместимости полимера и пластификатора, ввести критерий для деления пластификаторов на молекулярный и структурный^{78, 79}.

Аналогичные результаты получены для пластифицированных ПС и поливинилбутираля⁸⁰, что указывает на применимость параметра T_{2a}/T_{2a}^0 для оценки характера пластификации широкого класса полимеров. В^{81, 82} изучали особенности пластификации фталатами сополимеров ви-

нилхлорида с винилацетатом. Так, диоктилфталат (ДОФ) для ПВХ является молекулярным, для поливинилацетата — структурным пластификатором. Рассмотрение концентрационных зависимостей T_{2a} позволило оценить совместимость ДОФ с сополимерами и наблюдать инверсию действия пластификатора (переход, в зависимости от содержания винилацетатных групп, от молекулярного механизма пластификации к структурному).

Рис. 5. Зависимость $\lg(T_{2a}/T_{2a}^0)$ от весовой доли ω_1 пластификатора в системах: 1 — ПВХ—ДБФ и 2 — ПВХ—глицерин (комнатная температура) ²⁴



Изучение характера взаимодействия полимер — пластификатор на примере каучуков, пластифицированных фталатами и себацинатами, методом ЯМР широких линий предпринято в ⁸³. Характеристикой величины взаимодействия служила разность вторых моментов линий поглощения пластифицированного образца и чистых полимера и пластификатора, взятых в определенных пропорциях.

2. Процесс введения пластификатора в полимер

Измерения T_{2a} дают возможность изучать процессы совмещения пластификатора с полимером на стадии смешения и вальцевания, т. е. использовать импульсный ЯМР для чисто технологических целей ^{80, 84}. Так, оценивалось оптимальное время t_m смешения ПВХ с фталатами и себацинатами при 98° С для получения однородной смеси (рис. 6). Величина

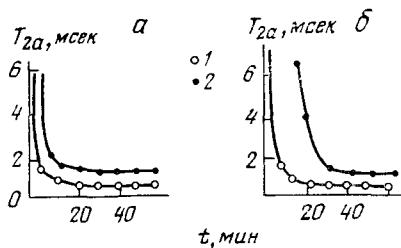


Рис. 6. Зависимость T_{2a} от времени смешения компонентов при 98° С для систем: а — ПВХ—ДБФ, б — ПВХ—ДОФ, содержащих 40 (кривые 1) и 50 вес.% пластификатора (кривые 2) ⁸⁴

t_m определялась по точке пересечения касательных к резко падающему и горизонтальному участку кривых зависимости T_{2a} от времени смешения. Величина t_m для всех пластификаторов растет с увеличением их концентрации. Для хорошо совмещающихся систем t_m минимально. Аналогичный подход использован при оценке оптимального времени вальцевания пленок пластифицированного ПВХ. Установлено ⁸⁴, что с повышением температуры проведения операции уменьшается время вальцевания, необходимое для получения однородных пленок. Аналогичные результаты получены при изучении процесса прессования образцов ПВХ ⁸⁰.

3. Состояние молекул пластификатора, введенного в полимер

Известно ⁸⁵, что основной задачей пластификации полимеров является создание наибольшей молекулярной подвижности в системе полимер — пластификатор. Поэтому представляет интерес изучение характе-

ра движения малых молекул, введенных в полимер, тем более что молекулы пластификатора являются своеобразными «метками», характеризующими всю систему в целом²⁴.

а) Пластифицированный ПВХ

Система ПВХ — фталаты при малом содержании полимера (<10 вес.%) относится к студням типа IБ¹. Однако при больших концентрациях ПВХ (>50 вес.%) их можно рассматривать как обычные пластифицированные системы.

Измерения времен спин-решеточной релаксации в ПВХ, пластифицированных различными фталатами и нитрофталатами, в области от -150° до $+70^{\circ}$ С^{86, 87} дали возможность определить характер движений, совершаемых малыми молекулами: при $-150 \div -120^{\circ}$ С наблюдается вращение метильных групп, при $\sim -50^{\circ}$ С — вращение алкильных радикалов как целых с частотой $\sim 10^7$ Гц, вне зависимости от концентрации введенного пластификатора. Однако полная интерпретация температурных зависимостей T_1 в таких системах затруднительна, так как измеряемые величины как правило искажены обменом⁷⁴. Более информативным в этом отношении оказалось изучение температурных зависимостей времен поперечной релаксации.

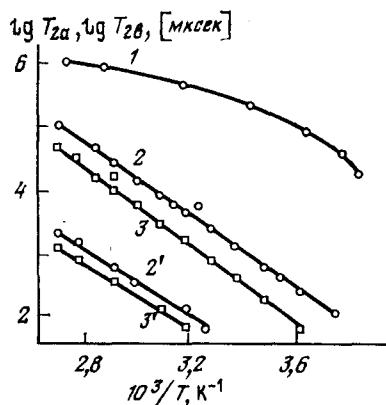


Рис. 7. Температурные зависимости $\lg T_{2a}$ (кривые 2', 3') и $\lg T_{2B}$ (кривые 2', 3') для систем ПВХ-ДМФ, содержащих 24,2 (кривые 2 и 2') и 13,3 мол. % ДМФ (кривые 3 и 3'). Кривая 1 — для чистого ДМФ⁷⁵

Системы ПВХ — ДМФ, ПВХ — ДОФ^{74, 75} в области умеренных содержаний пластификатора (≤ 60 вес.%) характеризуются, как отмечалось ранее, двумя временами релаксации (рис. 7). Установлено, что T_{2a} определяется вращательными движениями молекул пластификатора. Уменьшение T_{2a} с увеличением содержания полимера в системе по сравнению с T_{2a}^0 во всем наблюдаемом интервале температур и концентраций указывает на замедление вращательной подвижности молекул фталата, введенных в ПВХ. Отмечается, что в изученных образцах наблюдается распределение времени корреляции реориентации молекул. Это позволяет считать весь пластификатор, введенный в полимер, «связанным» в различной мере, если степень «связанности» оценивать степенью заторможенности вращательного движения. Оценены наиболее вероятные времена корреляции вращательного τ_{ro} и поступательного τ_t движения молекул ДМФ.

Метод ЯМР дает возможность более обоснованно подойти к определению времени жизни сольватного полимер — пластификатор. Так, в системе ПФХ — ДМФ за время жизни наиболее целесообразно принять время корреляции τ_{ro} вращательного движения, как самый короткий

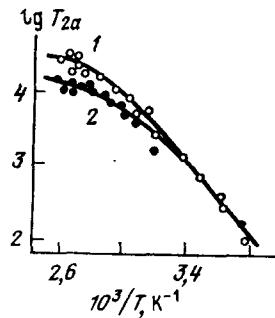
временной параметр, характеризующий систему. Но так как времена корреляции реориентаций характеризуются некоторым спектром значений, то приходится считать, что времена жизни различных имеющихся в образце сольватов различны и имеют широкий набор значений, которые зависят от содержания пластификатора и от температуры изменения.

Установлено, что молекула фталата, взаимодействуя с полярной группой ПВХ, реориентируется за время $\tau_i \geq \tau_r$, затем «перескакивает» на другое место, там начинает вращаться и т. д. В ⁸⁸ изучена система ПВХ — диокстилсебацинат.

в) Пластифицированная нитроцеллюлоза

Изучение особенностей молекулярного движения тринитроглицерина (ТНГ), пластифицирующего нитроцеллюлозу (НЦ), проведено в ⁸⁹. Методом ЯМР высокого разрешения измерялось лишь T_{2a} . Исследованы различные НЦ, содержание азота в которых изменялось от 10,9 до 13,9 вес.%; концентрация ТНГ лежала в пределах 30—60 вес.%. Проведена оценка предела сольватации, который зависит от содержания азота в НЦ. Установлено влияние степени нитрации целлюлозы на подвижность молекул пластификатора. Линейная зависимость $\lg T_{2a}$ от $1/T$ дает возможность определить энергию активации E движения ТНГ. Величина E оказалась независимой от содержания пластификатора.

Рис. 8. Температурная зависимость $\lg T_{2a}$ для низкоазотной (кривая 1) и высокоазотной (кривая 2) нитроцеллюлозы, содержащей 50 вес. % тринитроглицерина ⁹⁰



В ^{75, 90} изучены аналогичные системы НЦ — ТНГ методом импульсного ЯМР. Как и образцы ПВХ — фталаты, исследованные объекты характеризуются двумя временами поперечной релаксации. Установлено наличие спектра значений времени корреляции движения молекул ТНГ при $T < 60^\circ\text{C}$. Наличие плато на кривых $\lg T_{2a} = f(1/T)$ в области $T \geq 60^\circ\text{C}$ (рис. 8) указывает на существование обмена между «квазивозможным» и «связанным» пластификатором при таких условиях. Оценена скорость молекулярного обмена, которая составляет $\sim 10-10^2$ гц. Изучение молекулярного движения в ПС, пластифицированном дибутилфталатом, проведено в ⁹¹.

Динамическая картина состояния молекул фталатов, введенных в ПВХ, позволяет представить общую картину перехода пластифицированной системы из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Этот переход сопровождается своеобразной «раскачкой» полимерного каркаса под влиянием интенсивного вращательного и поступательного движения молекул пластификатора. Эффективность раскачки зависит от числа внутренних степеней свободы f молекул пластификатора и его ко-

личества. Условие стеклования в этом случае можно записать в виде

$$\alpha f T_g \frac{Nm}{1-N} = E_p,$$

где N — мольный процент пластификатора, m — число мономерных единиц в сегменте, E_p — минимальная энергия, необходимая для начала сегментального движения, α — коэффициент пропорциональности, T_g — температура стеклования.

Суждения о подвижности макромолекул НЦ в пластифицированных образцах высказаны в ⁹³.

V. СТУДНЕОБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

В последние годы при изучении студней метод ЯМР использовался в основном для изучения водных студней полимеров (агарозы, желатины, крахмала, карбоксиметилцеллюлозы и др.). Поэтому ниже под термином НМВ будет подразумеваться вода, за некоторым исключением.

В большинстве работ исследования проводились импульсным методом ЯМР, причем студни, содержащие небольшое количество полимера (2—3 вес. %), характеризуются единственными T_1 и T_2 ^{94, 95} или однокомпонентной кривой поглощения ЯМР⁹⁶. При содержании полимера больше указанного предела линия поглощения двухкомпонентная. Широкая компонента ($\delta \approx 9$ э) приписывается протонам полимера, узкая — протонам воды⁹⁷.

1. Образование и плавление студней, их старение

Как известно⁹⁸, студни характеризуются температурами студнеобразования T_{ct} и плавления T_{pl} . Зависимость T_2 от времени выдержки водного раствора агарозы при $T < T_{pl}$ студня (рис. 9) дает возможность следить за процессом студнеобразования⁹⁵. Приведенные на рис. 9 кривые позволяют считать, что рост содержания агарозы увеличивает скорость гелеобразования; авторы связывают это с интенсификацией стадии зародышеобразования. Уменьшение T_2 в ходе образования студня (рис. 9) объясняется уменьшением подвижности макромолекул и связанной воды. Кривые зависимости T_2 от концентрации агарозы указывают на образование макромолекулярной сетки. Температурные зависимости T_2 , измеренные в ходе охлаждения образца (кривая 2', рис. 10), обнаруживают резкий излом в области $T \sim T_{ct}$, обусловленный потерей макромолекулярной подвижности в системе. Следует отметить, что зависимости $T_1(T)$ не обнаруживают таких аномалий. Уменьшение T_2 в зависимости от времени хранения студня позволяет говорить о «старении» системы. Даже 3%-ный раствор агарозы при 40° С, т. е. выше T_{ct} , «стареет» в течение 6 часов без всяких видимых признаков образования сетки (T_2 уменьшается).

В⁹⁹ исследован процесс образования студня в 0,5%-ном растворе монодисперсной α -желатины с молекулярной массой 110 тыс. Методом ЯМР высокого разрешения определялись интегральные интенсивности J линий лецитина, аланила, пролила, аргинина в ходе образования студня при 15° С. Форма и положение всех наблюдаемых линий не меняется в ходе процесса, однако значения J уменьшаются по закону

$$\frac{dJ}{J} = -K dt$$

с одной и той же константой скорости K для всех линий.

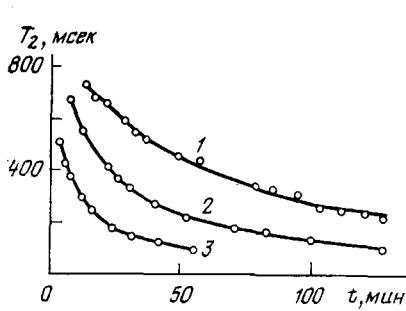


Рис. 9

Рис. 9. Зависимость T_2 от времени t за студневания при $34,7^\circ\text{C}$ для: 1 — 1,6; 2 — 2 и 3 — 3%-ного раствора агарозы⁹⁵

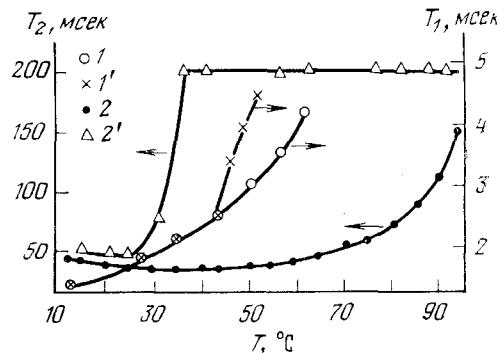


Рис. 10

Рис. 10. Температурная зависимость для T_1 , снятая при нагревании (1) и охлаждении (1') 5%-ного студня агарозы и зависимость для T_2 при нагревании (2) и охлаждении (2') 2%-ного студня агарозы⁹⁵

Уменьшение J связывают с образованием спиральных зародышей, в которых резко замедляется молекулярное движение: это ведет к уширению линии, не дающему возможности наблюдать ее методом ЯМР высокого разрушения. Такая же точка зрения высказана в¹⁰⁰. Это позволило авторам⁹⁹ сделать выводы о возможных конформационных превращениях, испытываемых молекулами α -желатины при образовании студня. Считается, что студнеобразование — процесс многостадийный, медленной стадией которого является процесс, описываемый приведенным выше уравнением и представляющий образование зародышей спирали из клубка.

В¹⁰¹ изучено гелеобразование в системе полигексадецилакрилат — *n*-декан при изменении концентрации полимера от 1 до 100%. Показано, что при температуре $T_{\text{ст}}$ наблюдаются аномалии в поведении T_1 , эффективного T_2 и коэффициента самодиффузии D_s . Установлено, что образование студня сопровождается уменьшением подвижности молекул полимера, замедлением вращательного и поступательного движения молекул связанныго и несольватированного растворителя.

2. Гистерезисные явления в студнях

Гистерезис в студнях агарозы^{94, 95} заключается в различном положении кривых температурных зависимостей T_1 и особенно T_2 , измеряемых в процессе охлаждения и процессе нагревания системы (см. кривые 1 и 1', 2 и 2', рис. 10). Как показано в⁹⁵, вид гистерезисной петли зависит от величины максимальной температуры, до которой нагревался исследуемый образец в ходе измерения. Причины появления гистерезиса не обсуждаются, однако можно полагать, что этот эффект связан с кинетическим характером полученных кривых. Другой тип гистерезиса наблюдается при измерении T_2 в 3%-ном растворе агарозы при чередовании циклов нагревания и охлаждения образцов (рис. 11)⁹⁵. Авторы полагают, что при повышении температуры существующие узлы разрушаются и увеличивается подвижность цепей; однако при охлаждении до 60°C узлы восстанавливаются каждый раз в разной мере, что и приводит к гистерезису.

3. Состояние воды в студнях

Ранние исследования (без применения метода ЯМР) поведения воды в студнях привели к выводу, что большинство молекул воды находится в состоянии, промежуточном между состоянием обычной воды и льдом^{102, 103}. Однако систематические изучение систем агарозы — вода методом ЯМР показало^{94, 104}, что в них преобладает «свободная» вода,

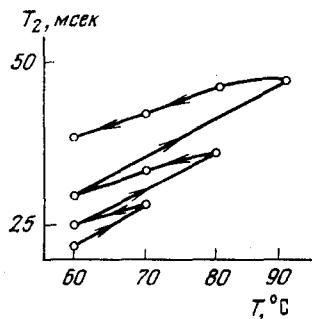


Рис. 11

Рис. 11. Температурные зависимости T_2 для 3%-ного раствора агарозы, снятые в ходе циклов нагревание—охлаждение⁹⁵

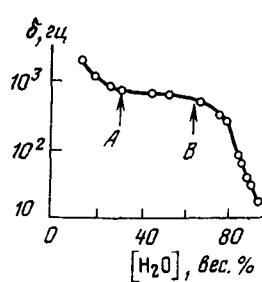


Рис. 12

Рис. 12. Зависимость ширины δ линии поглощения ЯМР от содержания воды в студнях агарозы при 25° С⁹⁷

обладающая подвижностью обычной объемной воды, и «связанная» вода. Степень «связанности» воды может быть различна и авторы⁹⁶ разделили ее еще на две части: 1) просто «связанную», молекулы которой обладают ограниченной подвижностью, и 2) «твердую» воду. В⁹⁷, где изучались студни агарозы, в которых содержание полимера варьировалось в широких пределах (от 0 до 100%), форма кривой концентрационной зависимости ширины δ линий поглощения ЯМР (рис. 12), по мнению авторов, позволяет выделить наряду со «свободной» и «связанной» водой, третью — «промежуточную». Точка A (рис. 12) дает возможность определить количество «связанной» воды. Независимость δ от концентрации полимера на участке AB указывает на существование «промежуточной» воды, введение которой особенно необходимо при трактовке дилатометрических и электрохимических данных в этих системах¹⁰⁵. Резкое увеличение δ в области 0° С говорит о существовании свободной воды. Если связанная вода — это молекулы, сильно взаимодействующие с OH-группами агарозы, то природа промежуточной воды не ясна.

Использование импульсной методики ЯМР позволило определить долю свободной воды в студнях (в предположении существования свободной и связанной воды в системе). Так, при изучении агарозных студней, содержащих 1—8 вес. % полимера, показано⁹⁴, что более 2/3 всей воды находится в свободном состоянии. На это указывает близость значений D_s воды, находящейся в студнях ($D_s = 1,95 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$), и чистой воды ($D_s = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$) при комнатной температуре. В следующей работе тех же авторов¹⁰⁴, где в качестве растворителя агарозы использовалась смесь H_2O и D_2O с различным соотношением компонентов, показано, что в студне, содержащем 7—8 вес. % агарозы, в связанном состоянии находится всего 1% всей воды, остальные 99% — обычна свободная вода. С ростом концентрации полимера доля связанной

воды возрастает. Обращено внимание на небольшое различие величин D_s , определенных методом ЯМР и методом меченных атомов, что, по-видимому, указывает на существование в студнях «барьеров» (различных макромолекулярных структур), расположенных на сравнительно больших расстояниях друг от друга. В более поздней работе¹⁰⁶ установлено, что 1 г агарозы удерживает 0,59 г воды, что в несколько раз превышает количество связанной воды, определенной в¹⁰⁴. Однако схема, предложенная в¹⁰⁶ для обработки релаксационных данных, дает ряд аномальных результатов, которые трудно объяснить с точки зрения физического смысла.

Высказаны суждения о состоянии связанной воды. Показано, в частности¹⁰⁴, что вращательное движение ее молекул должно быть анизотропно. При $T > 75^\circ\text{C}$ связанные молекулы начинают вращаться более интенсивно, что может привести к разрушению сольвата вода — гидроксильные группы агарозы. В¹⁰⁷ изучали студни агарозы в интервале температур от -10 до -80°C , когда свободная объемная вода заморожена, а связанная — обладает некоторой подвижностью (вплоть до -80°C). Вид температурных и концентрационных зависимостей T_1 , позволяет сделать вывод, что молекулы связанной воды обладают разной подвижностью и требуют для описания своего поведения введения логарифмически нормального распределения времен корреляций¹⁰⁸ молекулярного движения.

VI. НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕЩЕСТВА, АДСОРБИРОВАННЫЕ НА ПОЛИМЕРАХ

1. Взаимодействие адсорбированных молекул с полимером

Изучению адсорбции НМВ полимерами методом ЯМР посвящено не-большое число работ. В большинстве из них в качестве адсорбированного полимера вещества взята вода. Так, в¹⁰⁹ изучено взаимодействие молекул H_2O с ориентированными макромолекулами нейлона 6-6. Обнаружено, что узкая компонента в спектре, ответственная за молекулы адсорбированной воды, появляется при содержании воды более 1,4 вес. % и что форма ее зависит от угла между осью волокна и направлением магнитного поля. При больших процентах влажности молекулы воды понижают на 20 — 30°C температуру связанного с движением в кристаллических областях полимера перехода, приводят к появлению фазы воды с промежуточной подвижностью, обязанной движению в аморфных областях полимера, и фазы «свободной» воды. Изучая температурные зависимости T_1 и T_2 в полистирольном латексе, обнаружили¹¹⁰, что присутствие воды понижает T_g полимерных частиц примерно на 10° , причем влияние оказывается несколько большим в присутствии концентрированного электролита 0,1 M сульфата марганца. Найдено также, что проникновение электролита в частицы полистирола ограничено тонким слоем толщиной $\sim 1\text{ нм}$.

Взаимодействие адсорбированных молекул с полимером заметно зависит от его кристалличности¹¹¹. К этому выводу приводит анализ температурных зависимостей времен релаксации для различных целлюлоз. Найдено, что величина барьера диффузии водных молекул в низкокристаллических целлюлозах на основе хлопковых волокон ниже, чем в высококристаллических образцах.

Влияние ионных солей на взаимодействие молекул воды с коллагеном рассматривается в¹¹² на основе изучения спектров ЯМР ^2D . Уменьшение дейтеронного квадрупольного расщепления адсорбированных молекул воды в присутствии солей указывает на снижение доли молекул

H_2O , связанных с волокнами коллагена водородными связями. Предполагается, что ионы должны или блокировать некоторые участки цепи, пригодные для образования водородных связей, или слегка изменять конформацию молекул коллагена, делая связывание воды более трудным.

Анализ данных ЯМР гидратированных ориентированных волокон коллагена ^{113, 114} позволяет утверждать, что молекулы воды быстро диффундируют между волокнами полимера. Это движение является слабо анизотропным.

Исследование релаксационного поведения водных молекул, адсорбированных на кератине, позволило предположить ¹¹⁵, что молекулы воды образуют кластеры, число которых растет с увеличением содержания воды в образцах. Установлено, что молекулы воды обладают непрерывным спектром времен корреляции движения, причем при увеличении количества влаги в образцах ширина спектра уменьшается.

В гидратированном коллагене только часть молекул адсорбированной воды связывается тройной спиралью коллагена и ориентируется. Оставшиеся («свободные») молекулы находятся в состоянии быстрой реориентации. Между связанными и свободными молекулами происходит быстрый обмен. К этим выводам приходят авторы ¹¹² при рассмотрении спектров ЯМР. Считается, что при больших уровнях содержания воды появляется избыточная вода, которая располагается на поверхности образца и не участвует в обмене с водой, расположенной внутри его.

Авторы работы ¹¹⁶ сообщают, что в целлюлозах из очищенных бумажных тканей, шелковой пряжи, искусственного шелка при 7%-ном содержании воды 0,05—0,3 всех протонов целлюлозы участвуют в обмене с протонами воды.

Изучение воды, адсорбированной образцами ацетатов целлюлозы различной степени замещения при 20°С и концентрации воды ~10%, показало ¹¹⁷, что подвижность молекул воды проходит через максимум при степенях замещения 0,5—0,6. Изменение подвижности молекул воды обусловлено перераспределением водородных связей.

Метод ЯМР позволяет определить количество воды, связанной полимером. Так, в ¹¹⁸ из спектров ЯМР ²D найдено, что в ориентированных волокнах коллагена 1 г полимера связывает 0,6 г тяжелой воды. В ¹¹⁹ определено количество воды в целлюлозах различной природы из измерений спин-спиновой релаксации. Предполагая, что связанная вода располагается в мономолекулярном слое, авторы ¹¹⁹ оценивают величину поверхности образцов, причем полученные результаты хорошо совпадают с данными других методов.

Проводя релаксационный анализ данных, полученных путем ЯМР ¹H воды, адсорбированной лиофильными кристаллами метагемоглобина ¹²⁰, нашли, что 1 г протеина связывает 16 мг воды. При большом содержании влаги в композициях (до 350 мг на 1 г полимера) при —40°С обнаруживается фаза воды, имеющая промежуточные времена корреляции между значениями τ_c для связанной и обычной жидкой воды.

Однако несмотря на успешное применение метода ЯМР для определения количества связанных молекул воды полимерами и для изучения некоторых особенностей их движения, в ¹²¹ на примере релаксации ПАК в D_2O и H_2O показано, что разница в скоростях релаксации между ассоциированной полимером воды и неассоциированной мала и не дает информации о поведении гидратированных водных молекул.

2. «Замерзание» адсорбированной воды

Снижение температуры адсорбированной композиции ниже 0° С не приводит к появлению разрывов на температурных кривых T_1 и T_2 ¹¹¹. Амплитуда сигнала также постоянна и указывает на достаточно высокую подвижность молекул адсорбированной воды. С другой стороны, на температурных зависимостях T_2 для хлопковой целлюлозы имеется перегиб в области 0° С. Авторы¹¹¹ предполагают, что некоторое количество воды на хлопковой целлюлозе ведет себя аналогично объемной воде. Ниже 243° К в обеих системах наблюдается «замерзание» адсорбированной воды и амплитуда сигнала ЯМР падает почти до нуля при 223 К. Процесс «замерзания», наблюдаемый при низких температурах, не является индикатором образования решетки льда. К аналогичному выводу приходят авторы работы¹¹⁵ при изучении времен релаксации гидратов кератина, содержащих воду в количестве от 12 до 34 вес. %, и работы¹²² — при изучении релаксации адсорбированной в количестве 33 % воды стенками бактерий *Bacillus megaterium*.

Найдено также¹¹⁵, что времена корреляции адсорбированных кератином молекул воды при 270 К в $\sim 10^3$ раз короче, чем у льда, и что в диапазоне температур 273—240 К это время в 100 раз меньше, чем у объемной воды. По мнению авторов¹¹⁵, если при больших концентрациях образуется решетка льда, то это происходит из-за того, что некоторые водные молекулы несколько «отошли» от поверхности полимера и слабо взаимодействуют с ней.

При больших концентрациях воды, например в случае высокогидратированного коллагена, содержащего больше 0,8 г D₂O на 1 г полимера, найдено, что $\sim 0,2$ г воды замораживается при 0° С¹¹⁸.

* * *

Приведенный материал показывает, что метод ЯМР предоставляет большие возможности при изучении систем полимер — низкомолекулярное вещество. Эти возможности могут быть значительно расширены при использовании спектров и релаксационных характеристик ЯМР ¹³C. Применение ЯМР для исследования таких систем основано на том, что этот метод дает возможность судить о молекулярной подвижности, которая зависит от концентрации компонентов, их взаимодействия, фазового состояния образцов и других факторов, определяющих макропараметры системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Панков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», М., 1974.
2. Б. П. Штаркман, Пластификация поливинилхлорида, «Химия», М., 1975.
3. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, ИЛ, М., 1963.
4. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», М., 1966.
5. Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, т. 1 и 2, «Мир», М., 1968.
6. И. Я. Слоним, в сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», М., 1970, стр. 386.
7. W. P. Slichter, Am. Chem. Soc., Polym. Prepr., 8, 1092 (1967).
8. Т. Фаррар, Э. Беккер, Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР, «Мир», М., 1973.
9. P. S. Hubbard, Phys. Rev., 109, 1153 (1958).
10. H. Schneider, Ann. Phys., 7, № 16, 135 (1965).
11. D. W. McCall, D. C. Douglass, E. W. Anderson, J. Polym. Sci., 59, 301 (1962).
12. В. Д. Федотов, В. С. Ионкин, Теор. и эксп. химия, 1967, 134.
13. J. P. Cohen-Addad, J. Chem. Phys., 60, 2440 (1974).

14. В. П. Григорьев, А. И. Маклаков, В. С. Дериновский, Высокомол. соед., **B16**, 737 (1974).
15. Г. Леви, Н. Нильсон, Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13, «Мир», М., 1975.
16. А. И. Маклаков, В. В. Куренев, Б. Г. Тарасов, Высокомол. соед., **B13**, 375 (1971).
17. А. Леше, Ядерная индукция, ИЛ, М., 1963.
18. R. B. Fiorito, R. Meister, J. Chem. Phys., **56**, 4605 (1972).
19. T. M. Connor, Trans. Faraday Soc., **60**, 1574 (1964).
20. В. П. Григорьев, А. И. Маклаков, Высокомол. соед., **A15**, 2576 (1973).
21. Т. Н. Хазанович, Там же, **5**, 112 (1963).
22. R. Ullman, J. Chem. Phys., **43**, 3161 (1965).
23. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Высокомол. соед., **A10**, 662 (1968).
24. А. И. Маклаков, Докт. дисс., КГУ, Казань, 1971.
25. J. R. Zimmerman, W. E. Britten, J. Phys. Chem., **61**, 1328 (1957).
26. Ю. С. Чернышев, в сб. ЯМР, вып. 2, Изд. ЛГУ, 1968, стр. 188.
27. D. E. Woessner, J. Chem. Phys., **35**, 41 (1961).
28. Г. М. Каидеевский, В. Л. Федотов, Р. Г. Гафиатуллин, ДАН СССР, **210**, 140 (1973).
29. H. Rockelmann, H. Sillescu, Z. Phys. Chem., **92**, 263 (1974).
30. D. E. Woessner, J. Phys. Chem., **70**, 1217 (1966).
31. R. J. Brussau, M. Sillescu, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **76**, 31 (1972).
32. J. E. Anderson, K. J. Liu, R. Ullman, Disc. Faraday Soc., **49**, 257 (1970).
33. J. E. Anderson, K. J. Liu, J. Chem. Phys., **19**, 2850 (1968).
34. О. А. Мочалова, И. Я. Слоним, В. Е. Древаль, Т. К. Юсупов, З. П. Вэвадская, А. А. Тагер, Высокомол. соед., **A14**, 1294 (1972).
35. Т. И. Борисова, В. Н. Чирков, В. А. Шевелев, Там же, **A14**, 1240 (1972).
36. Т. И. Борисова, В. Н. Чирков, В. А. Шевелев, Там же, **A15**, 2131 (1973).
37. Y. Inoue, A. Nishioka, R. Chujo, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **11**, 2237 (1973).
38. В. В. Федотов, Водный режим сельскохозяйственных растений, «Наука», 1969.
39. R. Kimmich, F. Noack, Z. Naturforsch., **25a**, 299 (1970).
40. R. Kimmich, F. Noack, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **75**, 269 (1971).
41. R. K. Outhred, E. F. George, Там же, **76**, 1196 (1972).
42. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, В. П. Фоканов, Высокомол. соед., **13**, 876 (1971).
43. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, В. П. Фоканов, Вестник ЛГУ, 1970, № 22, 57.
44. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, Б. П. Николаев, А. Д. Павлов, В. П. Фоканов, сб. Ядерный магнитный резонанс, вып. 4, Изд. ЛГУ, 1971, стр. 90.
45. R. Kosfeld, K. Gofflloo, Kolloid-Z. und Z. Polymere, **243**, 801 (1971).
46. R. Kosfeld, J. Schlegel, Angew. Macromol. Chemie, **29/30**, 105 (1973).
47. J. E. Tanner, K. J. Liu, J. E. Anderson, Macromolecules, **4**, 586 (1971).
48. J. E. Tanner, Там же, **4**, 748 (1971).
49. W. G. Rothschild, J. Amer. Chem. Soc., **94**, 876 (1972).
50. L. Odberg, K. Gofflloo, J. Schlegel, Chem. Scripta, **4**, 107 (1973).
51. H. Fujita, A. Kishimoto, Trans. Faraday Soc., **56**, 426 (1960).
52. W. P. Slichter, D. D. Davis, Macromolecules, **1**, 47 (1968).
53. Ю. Я. Готлиб, М. И. Лифшиц, В. А. Шевелев, Высокомол. соед., **A17**, 1360 (1975).
54. Ю. Я. Готлиб, М. И. Лифшиц, В. А. Шевелев, Там же, **A17**, 1860 (1975).
55. W. G. Rothschild, Macromolecules, **5**, 37 (1972).
56. H. Sillescu, R. J. Brussau, Chem. Phys. Letters, **5**, 525 (1970).
57. B. Willenberg, H. Sillescu, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **77**, 95 (1973).
58. R. Eckert, J. Loos, H. Sillescu, in Molecular Notions in Liquids, Reidel Publ. Comp., Dordrecht — Holland, 1974, p. 385.
59. R. Voelkel, H. Sillescu, Z. Phys. Chem., **95**, 73 (1975).
60. F. Heatley, J. H. Sorriens, Polymer, **16**, 489 (1975).
61. K. J. Liu, J. Polym. Sci., **A2**, 5, 697 (1967).
62. K. Sato, A. Nishioka, Там же, **A2**, 10, 489 (1973).
63. H. Lutje, Там же, **C**, 1972, № 39, 325.
64. H. Lutje, Macromol. Chem., **142**, 81 (1971).
65. K. J. Liu, R. Ullman, Macromolecules, **2**, 525 (1969).
66. K. J. Liu, R. Ullman, J. Chem. Phys., **48**, 1158 (1968).
67. A. Allerhand, R. K. Hailstone, J. Chem. Phys., **56**, 7, 3718 (1972).
68. Y. Inoue, A. Nishioka, R. Chujo, Macromol. Chem., **168**, 163 (1973).
69. J. Schalfer, D. F. S. Natusch, Macromolecules, **5**, 416 (1972).
70. J. Schalfer, Там же, **5**, 427 (1972).
71. C. Chachaty, A. Forchioni, J. C. Ronjard-Haret, Macromol. Chem., **173**, 213 (1973).
72. G. C. Levy, J. Am. Chem. Soc., **95**, 6117 (1973).
73. F. Heatley, Polymer, **16**, 493 (1975).
74. А. И. Маклаков, В. С. Дериновский, Б. Ф. Теплов, А. Е. Чалых, Т. А. Серебренникова, В. П. Григорьев, ДАН СССР, **211**, 379 (1973).
75. В. С. Дериновский, Канд. дисс., КГУ, Казань, 1973.

76. А. И. Черницын, А. И. Маклаков, В. А. Воскресенский, Е. А. Орлова, Высокомол. соед., 6, 2185 (1964).
77. А. И. Маклаков, Л. Я. Ченборисова, ДАН СССР, 165, 868 (1965).
78. Л. Я. Ченборисова, В. С. Ионкин, А. И. Маклаков, В. А. Воскресенский, Высокомол. соед., 8, 1810 (1966).
79. Л. Я. Ченборисова, А. И. Маклаков, В. С. Ионкин, в сб. Спектроскопия полимеров, «Наукова думка», Киев, 1968, стр. 79.
80. Л. Я. Ченборисова, Канд. дисс., КГУ, Казань, 1967.
81. Г. В. Коллакова, Э. Ф. Губанов, Л. Я. Ченборисова, Б. Ф. Теплов, Ю. В. Овчинников, В. А. Воскресенский, Изв. Вузов, химия и хим. технология, 16, 279 (1973).
82. Г. В. Коллакова, Л. Я. Ченборисова, Э. Ф. Губанов, Б. Ф. Теплов, Ю. В. Овчинников, В. А. Воскресенский, в сб. Материалы II Всесоюзн. совещ. по релаксационным явлениям в полимерах, ч. 2, Баку, 1974, стр. 225.
83. Н. В. Новиков, А. С. Шашков, Ф. А. Галил-Оглы, Высокомол. соед., Б12, 323 (1970); Б15, 856 (1973).
84. Л. Я. Ченборисова, А. И. Маклаков, Б. Ф. Теплов, Ю. В. Овчинников, В. С. Ионкин, Высокомол. соед., Б9, 368 (1967).
85. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», М., 1964.
86. В. М. Ленцов, А. И. Маклаков, М. Р. Зарипов, Л. Я. Ченборисова, Г. М. Кадиевский, Высокомол. соед., А11, 2382 (1969).
87. В. М. Ленцов, Канд. дисс., КГУ, Казань, 1970.
88. В. С. Дериновский, А. И. Маклаков, в сб. Материалы II Всесоюзн. совещ. по релаксационным явлениям в полимерах, ч. 2, Баку, 1974, стр. 55.
89. J. Dubar, G. Mavel, J. chem. phys. et phys.-chem. biol., 66, 1129 (1969).
90. В. С. Дериновский, А. И. Маклаков, М. М. Зоммер, А. В. Косточки, Высокомол. соед., А14, 1306 (1974).
91. В. С. Дериновский, А. И. Маклаков, А. Е. Чалых, А. И. Суворова. Деп. ВИНТИИ № 6661-73 (1973).
92. И. И. Поперечко, Акустические свойства полимеров, «Химия», М., 1973.
93. А. В. Косточки, Л. Я. Ченборисова, А. И. Маклаков, Г. Н. Маковеева, О. Б. Феоктистова, Высокомол. соед., Б12, 72 (1970).
94. D. E. Woessner, B. S. Snowden, J. C. Chiu, J. Colloid Interface Sci., 34, 283 (1970).
95. T. F. Child, N. G. Pryce, Biopolymers, 11, 409 (1972).
96. C. Sterling, M. Masuzawa, Macromol. Chemie, 116, 140 (1968).
97. M. Aizawa, J. Mizuguehi, S. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3031 (1972).
98. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 18, 1102 (1974).
99. E. G. Finer, F. Fransk, M. C. Phillips, A. Suggett, Biopolymers, 14, 1995 (1975).
100. P. Rouse, S. Gross, J. Photograph. Sci., 23, 59 (1975).
101. А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Д. А. Дмитриченко, В. А. Шевелев, Высокомол. соед., А17, 2525 (1975).
102. M. J. Tait, F. Fransk, Nature, 230, 91 (1971).
103. F. Cope, Nature (New Biology), 237, 215 (1972).
104. D. E. Woessner, B. S. Snowden, J. Colloid Interface Sci., 34, 290 (1970).
105. M. Aizawa, S. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2967 (1971).
106. W. Derbyshire, J. D. Duff, Faraday Disc., 1974, 243.
107. J. D. Duff, W. Derbyshire, J. Magn. Res., 17, 89 (1975).
108. H. A. Resing, Adv. Molecul. Relax. Processes, 1, 109 (1967).
109. H. G. Olf, A. Peterlin, J. Polym. Sci., A2, 9, 2033 (1971).
110. E. G. Smith, J. D. Robb, Polym., 15, 731 (1974).
111. T. F. Child, Там же, 13, 259 (1972).
112. B. M. Fung, P. Traumann, Biopolymers, 10, 391 (1971).
113. R. E. Dehl, J. Chem. Phys., 48, 831 (1968).
114. R. E. Dehl, C. A. J. Hoeve, Там же, 50, 3245 (1969).
115. L. J. Lynch, K. H. Marsden, Там же, 51, 5681 (1969).
116. R. A. Pittman, V. W. Tripp, J. Polym. Sci., A2, 8, 969 (1970).
117. Е. И. Шульгин, Е. А. Абрамова, Ж. прикл. химии, 42, 476 (1969).
118. R. E. Dehl, Science, 170, 738 (1970).
119. J. E. Carles, A. M. Svallan, J. Appl. Polym. Sci., 17, 1585 (1973).
120. D. D. Eley, M. J. Hey, A. J. I. Ward, Proc. Roy. Soc., 331, 445 (1973).
121. I. I. v. d. Klink, I. Schriever, J. Leyte, Ber. Bunsenges Phys. Chem., 78, 369 (1974).
122. H. A. Resing, R. A. Neihof, J. Colloid Interface Sci., 34, 480 (1970).