

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА. I**

***Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, А. И. Кольцов,
А. С. Хачатуров***

Введение

Вслед за открытием электронного парамагнитного резонанса, сделанным в 1945 г. Завойским, было отмечено аналогичное явление в отношении ядер, обладающих спином (Парселя и Блэк, 1946 г.). В настоящее время метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широко применяется для исследования строения и свойств молекул жидкостей и кристаллов [1]—[6]. Метод ЯМР позволяет, с одной стороны, локализовать положения атомов в молекулах и кристаллах и устанавливать тем самым их строение; с другой стороны, он дает возможность исследовать релаксационные, кинетические свойства молекул и их отдельных частей, исследовать их подвижность.

В последние годы появился ряд работ, посвященных изучению строения и свойств полимеров методом ЯМР. Обзор этих работ вплоть до 1958 г. дан в статье Слихтера [7]. В них рассматривались, в основном, релаксационные свойства полимеров, изучалось влияние на ширину линии протонного резонанса таких факторов, как вулканизация, наполнение, набухание, растяжение полимеров. Иными словами, исследовалось, как воздействуют указанные факторы на подвижность макромолекул в блоке. Были установлены некоторые качественные закономерности, хорошо согласующиеся с общепринятыми представлениями физики полимеров.

В ряде работ определялось влияние конфигураций и химического строения полимерных цепей на их подвижность в стеклообразном и вязкоэластическом состоянии полимера. Метод ЯМР помог в некоторых случаях констатировать подвижность макромолекул и их отдельных частей и при температурах ниже T_c , причем удалось выяснить, какие именно группы атомов сохраняют свободу движения (например, CH_3 группы в полиметилметакрилате [8]). Более детально изучались кристаллические полимеры — полиамиды, полиэтилен, политетрафторэтилен [9], а в самое последнее время изотактический и атактический полипропилен [10]. Метод ЯМР позволяет, по-видимому, определять степень кристалличности и различия в подвижности макромолекул, входящих в кристаллические и аморфные области полимера.

Однако все выполненные до сих пор работы по исследованию полимеров методом ЯМР носили характер разведки. Были установлены принципиальные возможности, предоставляемые методом, но не проводились систематические исследования в рядах сходных полимеров для детального изучения влияния химического строения на подвижность макромолекул. Данные, полученные в указанных работах, почти не подвергались количественному теоретическому рассмотрению.

Несомненно, что метод ЯМР может дать ценную информацию о строении и свойствах полимеров как в блоке, так и в растворе¹. Однако для получения действительно интересных и новых результатов необходимы систематические исследования, направленные на разрешение отчетливо сформулированных задач. Одна из таких задач, особенно актуальная в настоящее время — исследование влияния стереохимического строения, стереорегулярности полимера на его свойства в блоке. Способность полимера к стеклованию и кристаллизации непосредственно зависит от стереохимического строения макромолекул. Подвижность макромолекул в стеклообразном и кристаллическом состоянии, точки перехода из одного состояния в другое, а также степень кристалличности могут быть изучены методом ЯМР. В то же время расчеты вторых моментов резонансных линий, проводимые методами конфигурационной статистики, в принципе могут дать интересные сведения о строении макромолекул.

Таким образом, первой задачей мы поставили перед собой изучение стереорегулярных полимеров. В настоящем сообщении описывается построенная нами установка и первые результаты исследования полимеров — образцов полиметилметакрилата (ПММА), полученных в различных условиях.

Установка для наблюдения ЯМР

Нами был построен радиоспектрограф для наблюдения ЯМР по методу поглощения (рис. 1).

Магнитное поле спектрографа создается электромагнитом с полюсами диаметром 154 мм и расстоянием между ними 25 мм (рис. 2).

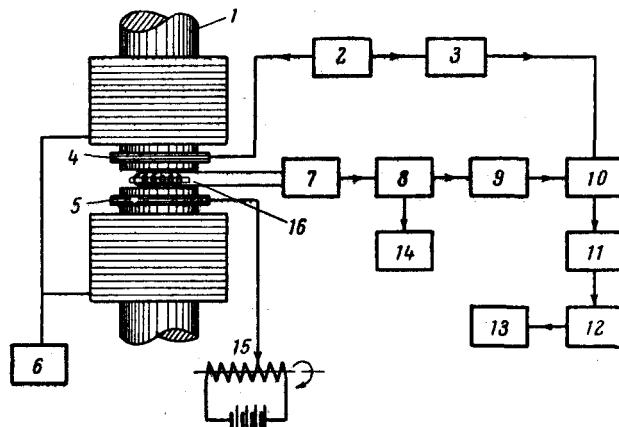


Рис. 1. Блок-схема радиоспектрографа ЯМР

1 — электромагнит; 2 — звуковой генератор ЗГ-10, 3 — фазовращатель; 4 — катушка модуляции; 5 — катушка смешения магнитного поля; 6 — питание электромагнита; 7 — генератор регенеративный (20 мег); 8 — усилитель низкой частоты; 9 — усилитель узкополосный; 10 — фазочувствительный детектор; 11 — усилитель постоянного тока; 12 — катодный повторитель; 13 — самописец ЭПП-09; 14 — осциллограф ЭО-7; 15 — преохорд; 16 — катушка генератора с образцом

Ярмо магнита изготовлено из мягкой стали (СТ-3), а сердечники катушек из железа Армко. Нижний сердечник заканчивается сферической поверхностью с радиусом 30 см. На последней расположен пришлифованный к ней полюсный наконечник, который может при помощи трех

¹ Растворы полимеров пока этим методом не изучались.

винтов с малым шагом смещаться по сфере. Таким образом, регулировка строгой параллельности полюсов осуществляется без создания напряжений в железе полюсных наконечников.

Для улучшения однородности поля, помимо оптической обработки плоскостей полюсов с точностью до 1 мкм по всей поверхности, на полюса

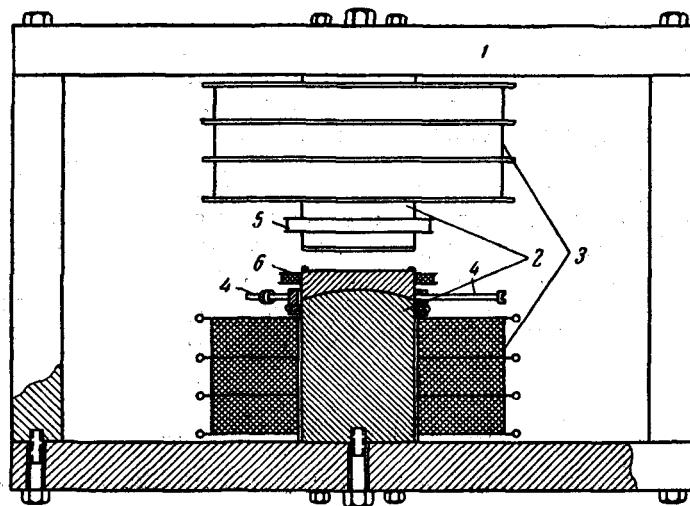


Рис. 2. Электромагнит

1 — ярмо, 2 — сердечники катушек, 3 — обмотки, 4 — винты, регулирующие параллельность полюсов, 5 — катушка модуляции, 6 — катушка смещения

поставлены шиммирующие кольца, ослабляющие краевой эффект. Однородность магнитного поля определяли по времени затухания переходных процессов (*wiggles*), наблюдавшихся при достаточно быстром прохождении сигнала ЯМР.

На рис. 3, а, б, представлен сигнал ЯМР для протонов в воде, по которому было определено численное значение неоднородности поля ΔH в объеме образца

$$\Delta H = \frac{1}{|\gamma| T_2^*},$$

где γ — гиromагнитное отношение, а T_2^* — время затухания *wiggles* в секундах. Для нашего магнита значение ΔH , при напряженности поля в 5000 Гц, оказалось не хуже 0,03 Гц. В случае необходимости однородность поля в нашей установке может быть существенно улучшена. Обмотка электромагнита состоит из 3600 витков медного провода ПБД диаметром 2,44 мм и разделена на 6 секций медными дисками, к наружным краям которых припаяны трубки для циркуляции охлаждающей магнит воды. Питание магнита производится батареей кислотных аккумуляторов с напряжением 32 в и емкостью 900 а·ч. Максимальная напряженность магнитного поля составляла 13000 Гц. Исследования проводили в поле с напряженностью 5000 Гц; при этом после длительного прогрева дрейф поля составлял не более 3 Гц в час. Влияние дрейфа на результаты измерений исключалось прямым и обратным прохождением по спектру.

Необходимая для регистрации спектра модуляция магнитного поля осуществляется звуковым генератором ЗГ-10. Напряжение с частотой 31,8 Гц подается на модуляционную катушку с сопротивлением 700 ом, одетую на верхний сердечник. Удвоенная амплитуда модуляции H_s имеет максимальное значение 18,5 Гц и может быть уменьшена до $1/_{450}$ этой величины.

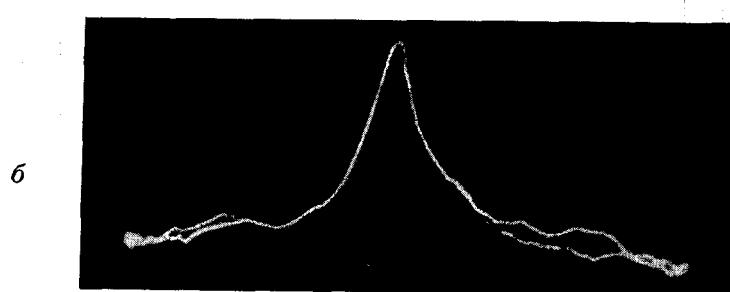
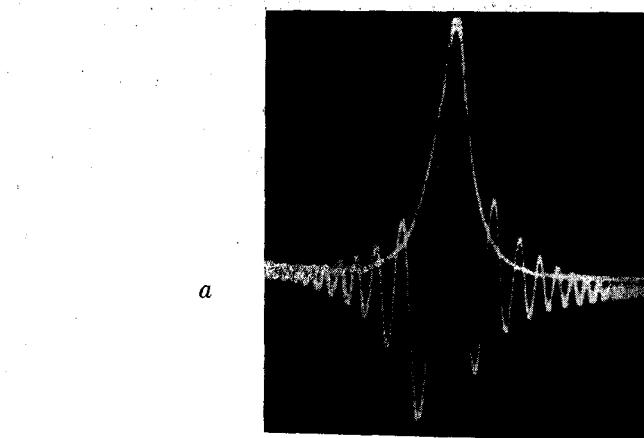


Рис. 3. Сигнал ЯМР протонов: *a* — в воде, $H_s = 0,8$ гс; *б* — в полиэтилене при 20° , $H_s = 18,5$ гс

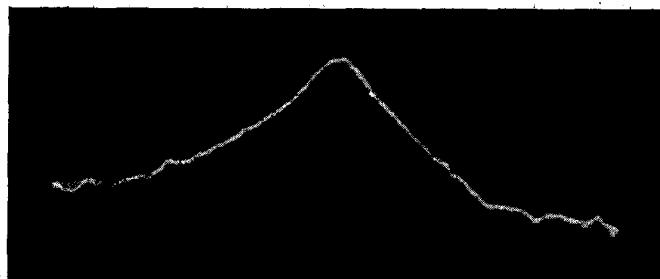


Рис. 4. Сигнал ЯМР ядер F^{19} в политетрафторэтилене при 20° , $H_s = 18,5$ гс

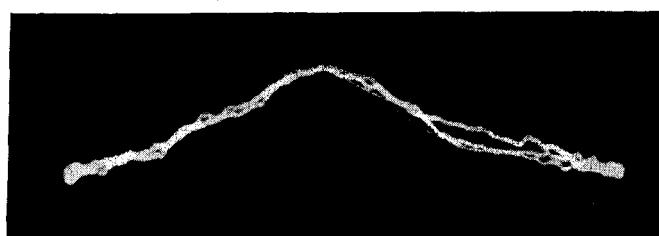


Рис. 5. Сигнал ЯМР протонов в полиметилметакрилате; $H_s = 18,5$ гс

личины без изменения напряжения звукового генератора, что существенно для нормальной работы фазового детектора.

Для исследования сигналов поглощения ЯМР применен метод генератора слабых колебаний. Высокочастотный (20 мег) регенеративный гене-

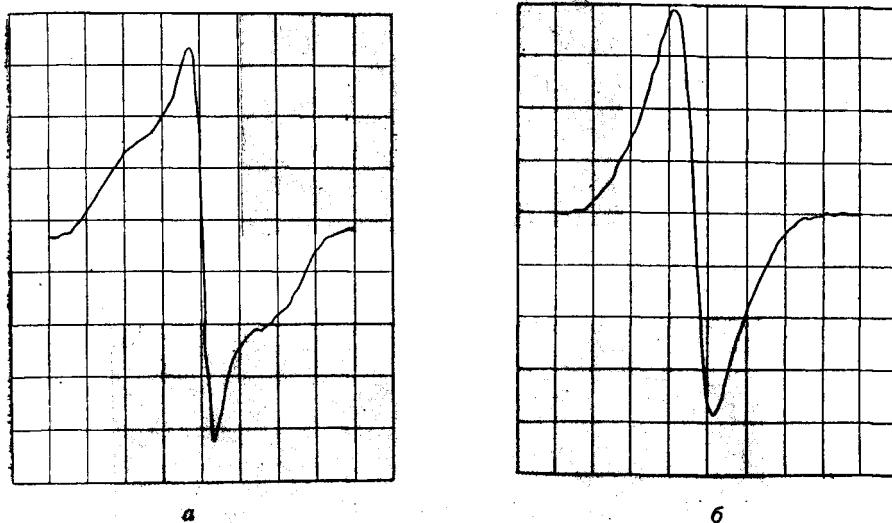


Рис. 6. Производная сигнала ЯМР при 20°.
а — для политетрафторэтилена; б — для полиметилметакрилата

ратор, в контурную катушку которого помещается исследуемое вещество, собран по схеме Гопкинса [11] и оформлен в виде отдельного блока.

Для достижения максимальной чувствительности уровень генерации должен быть минимальным, что достигается регулированием положительной обратной связи. После детектирования в той же лампе сигнал ядерного поглощения поступает через двухкаскадный низкочастотный усилитель на осциллограф ЭО-7 (рис. 3, 4, 5, 6).

Наблюдаемые на экране осциллографа широкие и слабые резонансные линии полимеров сравнимы с уровнем шумов и не удобны для получения количественных результатов. Поэтому была применена методика фазочувствительного детектора, значительно увеличивающая отношение сигнала к шуму. При этом амплитуда модуляции должна быть уменьшена до величины, не превышающей $1/6$ ширины резонансной линии, и обеспечено медленное прохождение либо частоты генератора, либо напряженности поля через область резонанса. В нашем приборе изменяется магнитное поле. Для этого на катушку, одетую на нижний полюсный наконечник, подают напряжение, линейно возрастающее или уменьшающееся со временем, что осуществляется при помощи специального реохорда. Для уменьшения нелинейности реохорд включают по схеме мостика. Скорость изменения поля в этом случае варьируют, изменяя величину напряжения, пытающего мостовую схему с реохордом. Сигнал ядерного поглощения подают на узкополосный усилитель, с двойным Т-образным фильтром в цепи обратной связи. Этот усилитель обладает на частоте 31,8 герц избирательностью 0,03. Затем усиленный сигнал подают на вход фазового детектора, который собран по схеме Шустера [12]. Получаемую на выходе фазового детектора производную сигнала поглощения по напряженности поля усиливают двухтактным усилителем постоянного тока и через катодный повторитель подают на регистрирующий потенциометр ЭПП-09 (рис. 6).

Чтобы контур резонансной линии неискажался RC-цепью фазового детектора, время прохождения линии должно значительно превышать

постоянную времени RC-цепи, определяющую полосу пропускания системы.

Для температурных исследований полимеров построен нагреватель (рис. 7), представляющий собой медный стержень, на оба конца которого

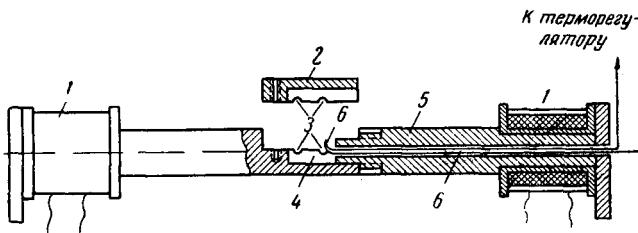


Рис. 7. Нагреватель образцов

1 — катушка с нагревательной спиралью, 2 — крышка, 3 — отверстия для подводящих проводов, 4 — полость для образца, 5 — стержень из красной меди, 6 — термопара

одеты нагревательные катушки. В средней части стержня, вводимого в магнитное поле, имеется полость, в которой помещается катушка с образцом. Полость плотно закрывается крышкой, что обеспечивает хорошие условия нагрева, а также экранировку катушки. Сквозь стержень прошла до соприкосновения с образцом термопара. Снаружи для теплоизоляции все устройство обмотано асбестовым шнуром.

Предварительные результаты исследования ПММА

Мы исследовали ряд образцов ПММА, полученных в лаборатории Корткова в нашем институте, а также обычный технический ПММА (плексиглас). Образцы имели свойства, приведенные в таблице.

Таблица
Свойства исследованных образцов полиметилметакрилата

№ образцов	Метод получения	Стереохимическое строение	Плотность	Молекулярный вес	$T_c, ^\circ C$	$T'_c, ^\circ C$
1	Радикальный (технический плексиглас)	Атактический	1,18	$\sim 10^6$	100	90
2	То же	То же	1,20	$\sim 10^6$	120	135
3	Каталитический	Изотактический	1,22	$1,2 \cdot 10^6$	74	60
4	То же	То же	1,22	$3 \cdot 10^5$	46	54
5	"	"	1,22	$1,3 \cdot 10^5$	60	50

Все образцы были аморфными, что установлено рентгенографически. Из записанных кривых производных линий поглощения ЯМР по напряженности магнитного поля были вычислены вторые моменты $\Delta \bar{H}^2$ для всех образцов при комнатной температуре. Полученные значения $\Delta \bar{H}^2$ оказались лежащими в пределах от 6,0 до 9,5 $g\text{c}^2$, что совпадает с результатами, полученными Одадзимой, Сома и Коике [8], которые получили для радикального ПММА значение $\Delta \bar{H}^2$ при 20° , равное $8,5 g\text{c}^2$. Эти же авторы теоретически рассчитали второй момент для мономера ПММА; в результате получено значение $\Delta \bar{H}^2$, равное $7,8 g\text{c}^2$.

Далее изучали зависимость ширины линии протонного резонанса от температуры. Результаты приведены на рис. 8. Линия ЯМР для всех образцов сужается при повышении температуры, что соответствует увеличению подвижности макромолекул. Характер соответствующих кривых существенно различен для пяти рассмотренных образцов. Мы видим

что образцы, полученные по радикальному способу, характеризуются меньшей молекулярной подвижностью, чем катализитические. С этим согласуются и более высокие температуры размягчения T_c и эффективные температуры сужения резонансных линий T''_c , установленные по пересечению касательных (рис. 8) у радикальных образцов ПММА.

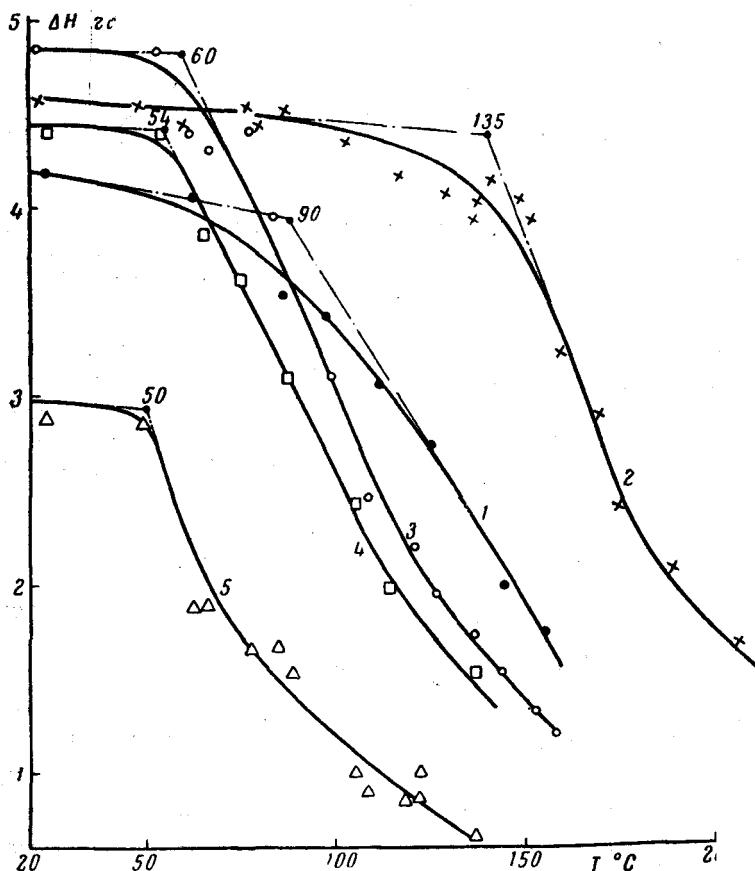


Рис. 8. Ширина резонансных линий для ПММА в зависимости от температуры:

1 — образец 1; 2 — образец 2; 3 — образец 3; 4 — образец 4; 5 — образец 5

Характер сужения линий тоже весьма показателен. Изотактические образцы (в особенности образец 4) обнаруживают очень резкое сужение. Второй момент образца 4 убывает от 7,8 до 1,9 гс² при изменении температуры от 50 до 120°. Напротив, у радикальных образцов 1 и 2 сужение линий постепенное.

Полученные результаты пока недостаточны для подробной интерпретации молекулярной подвижности атактического и изотактического ПММА. Обнаруженная нами большая подвижность цепей изотактических образцов ПММА согласуется с более низкими значениями их температур стеклования. Эти факты до некоторой степени неожиданы: естественно было бы думать, что увеличение стереорегулярности цепей, приводящее к более плотной их упаковке в блоке, должно уменьшать, а не увеличивать подвижность. Очевидно, что связь между кинетическими и структурными характеристиками полимера более сложна. Для интерпретации полученных данных необходимо установить, чем определяется наблюдавшееся сужение линий — подвижностью цепей как целого или отдельных привес-

ков. Это требует дальнейших систематических экспериментальных исследований и теоретических расчетов.

Мы благодарим К. В. Владимирского и Ф. И. Скрипова за советы по экспериментальной методике ЯМР.

Выводы

1. Построен радиоспектрограф для наблюдения ЯМР по методу поглощения. Однородность магнитного поля достигает $6 \cdot 10^{-6}$. Для повышения разрешающей способности использован метод фазочувствительного детектора. Установка предназначена для исследования релаксационных свойств полимеров.

2. Исследована зависимость полуширины линии протонного магнитного резонанса от температуры для пяти образцов полиметилметакрилата, полученных методами радикальной и катализитической полимеризации. Вычисленные значения вторых моментов для этих образцов при комнатной температуре согласуются с имеющимися в литературе.

3. Образцы, полученные методом катализитической полимеризации и содержащие изотактические цепи, характеризуются большей подвижностью макромолекул.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 IV 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Р. Эндю, Ядерный магнитный резонанс. Изд. ин. лит., 1957.
2. A. Lösch, Kerninduktion, Berlin, 1957.
3. N. Bloembergen, Nuclear magnetic relaxation. Hague, 1948.
4. N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound. Phys. Rev., 73, 679, 1948.
5. A. K. Saha, B. M. Banerjee, T. P. Das, D. K. Roy, S. K. Roy, T. Ghose, Indian J. Phys., 30, 241, 1956.
6. F. Bloch, Phys. Rev., 70, 460, 1946.
7. W. P. Slichter, NMR study of the high polymers, Erg. exaten Naturwiss., 1958.
8. A. Odajima, J. Sohma, M. Koike, J. Chem. Phys., 23, 1959, 1955.
9. C. W. Wilson, G. E. Pake, J. Chem. Phys., 27, 115, 1957.
10. W. P. Slichter, E. R. Mandel. J. Appl. Phys., 29, 1438, 1958.
11. N. J. Hopkins, Rev. Scient. Instrum., 20, 401, 1949.
12. N. A. Schuster, Rev. Scient. Instrum., 22, 254, 1951.

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE STUDIES OF POLYMERS. I

*N. M. Bazhenov, M. V. Volkenshtein, A. I. Koltsov,
A. S. Khachaturov*

Summary

An arrangement has been described for investigation of polymers by the method of nuclear magnetic resonance and the results have been presented of studies by this method of 5 specimens of polymethylmethacrylate obtained by radical and catalytic synthesis. Mobility of the macromolecules has been found to be higher among the catalytic, isotactic specimens.