

УДК 678.01:53

**СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО РЕЗОНАНСА РАСТВОРОВ
ЭЛАСТОМЕРОВ**

Н. М. Сергеев, В. Л. Карпов

Интенсивное сегментальное движение полимерных цепей в растворе приводит к резкому возрастанию времен ядерной релаксации [1] и сопровождается сужением линий магнитного резонанса. В некоторых случаях этого сужения достаточно для выявления тонкой структуры спектров, обусловленной различием в электронной экранировке ядер в молекуле [2]. Но все же сохраняющаяся ширина линий до некоторой степени ограничивает возможности ЯМР в смысле анализа химической структуры полимера. В то же время тот факт, что ширина линии в основном обусловлена релаксационными эффектами (при времени спин-спиновой релаксации T_2 , равном $5 \cdot 10^{-2}$ сек., ширина линии на полувысоте $\delta H_{1/2}$ составляет 6 гц) позволяет применить теорию магнитной релаксации в жидкостях [3] и провести оценку подвижности молекул.

Такой оценки для низкомолекулярных жидкостей провести нельзя, поскольку при современном разрешении ($\sim 1 \text{ гц}$) спектральная линия есть просто функция распределения магнитных полей в объеме образца. В самом деле, для жидкости с типичным временем релаксации T_2 , равным 1 сек., ширина линии составляет $0,3 \text{ гц}$. Поэтому исследования полимерных растворов с несколько уширенными сигналами в ряде случаев способствовали выяснению характера сегментальной и групповой заторможенности. В частности, показательным является обнаруженный Бови с сотр. факт весьма малой скорости реориентации фенильных групп в полистироле (в 30—40 раз меньшей, чем в чистом бензole) [2].

В настоящей работе проведено изучение спектров протонного резонанса высокого разрешения ($3 \div 4 \cdot 10^8$) растворов некоторых эластомеров в CCl_4 и бензole. Запись спектров осуществляли на спектрометре KIS-25 на частоте для протонов 25 Мгц . Были исследованы следующие образцы: полизобутилен (ПИБ), молекулярный вес которого, по вискозиметрическим данным, больше 10^6 ; натуральный каучук (НК), приготовленный высушиванием латекса Ревертекс (60%); полибутадиен СКБ (молекулярный вес больше 10^5); дивиниловый каучук (ДК). Специальную очистку технических образцов не проводили. Все измерения проведены при комнатной температуре. В качестве держателей использовали сферические ампулы (диаметр 5 мм); в случае очень вязких систем применяли цилиндрические ампулы. Химические сдвиги измеряли относительно бензола как внутреннего стандарта ($1\text{--}3\%$ по отношению к CCl_4) в миллипопных долях приложенного поля (м. д.).

П о л и з о б у т и л е н. Для разрешения групп CH_2 и CH_3 в ПИБ была снята зависимость (рис. 1) ширины линии $\delta H_{1/2}$ (гц) от концентрации полимера ($\text{мг} / \text{см}^3$) в двух растворителях: CCl_4 и бензole. Зависимость снята в диапазоне от 6 до $60 \text{ мг} / \text{см}^3$ (т. е. в достаточно разбавленных растворах). Более высокие концентрации детально не изучены, но в области 60—70 вес. % обнаружено резкое увеличение ширины линии с ростом кон-

центрации полимера, что подтверждается исследованиями Поулса [4] в промежутке релаксаций T_1 и T_2 в растворах ПИБ в CCl_4 . С уменьшением концентрации ширина линии стремится к некоторому предельному значению, равному для ПИБ (раствор в CCl_4) $\sim 4,5 \text{ гц}$. Предельная ширина для растворов ПИБ в бензоле равна $\sim 5 \text{ гц}$, однако с большей погрешностью из-за менее точной экстраполяции. Предельная ширина системы ПИБ — CCl_4 несколько отличается от значения, сообщаемого Одадзима [5] для раствора концентрации 17 мг/см^3 ($\sim 6 \text{ гц}$), что, по-видимому, объясняется неоднородностью магнитного поля. Предельная ширина линии может быть обусловлена: 1) наложением неразрешимой сверхтонкой структуры, 2) спектром электронных экранировок, что может быть связано с полидисперсностью вещества, 3) релаксационными процессами.

Мультиплеты сверхтонкой структуры должны были привести к искажению формы линии, что на опыте не наблюдалось. Некоторая неэквивалентность протонов групп CH_3 (или CH_2), находящихся на конце цепи и где-то в ее середине, приводит к эффектам порядка эффекта концевых групп (т. е. меньше 1%) и не оказывает существенного влияния на ширину сигнала. Используя также данные о временах релаксаций [4], можно сделать вывод, что ширина спектра в основном обусловлена релаксацией.

Таким образом, ширина линии при бесконечном разведении отражает определенную заторможенность сегментального движения, вызванную влиянием соседних групп и сегментов и характером свернутости макромолекулы в растворе. Однако в отличие от приведенной вязкости, существенно разной для таких отличных по «качеству» растворителей, как бензол и четыреххлористый углерод [6], предельное значение $\delta H_{1/2}$ (рис. 1) практически совпадает для обоих растворителей.

При достижении критической концентрации происходит своеобразное разрушение полимерного блока, резко нарушается связанность между полимерными цепями. Приблизительно критическая концентрация должна соответствовать содержанию 1 молекулы растворителя на сегмент полимерной цепи (6 мономерных единиц для каучука). Теория ядерной релаксации в полимерных растворах не дает удовлетворительного объяснения критической концентрации и ее зависимости от молекулярного веса [5]. Кроме того, имеется определенная трудность в том, что в

Рис. 2. Протонные спектры растворов ПИБ в CCl_4 с концентрацией: 1 — 10 мг/см^3 ; 2 — 60 мг/см^3 (эталонное вещество — бензол)

подобных высококонцентрированных растворах (порядка 70% и выше) требуется длительный период установления равновесия в системе полимер — растворитель.

Спектры ядерного резонанса двух растворов ПИБ (10 и 60 мг/см^3)



Рис. 1. Зависимость ширины линии группы CH_3 раствора ПИБ (1 — в CCl_4 , 2 — в бензоле) от концентрации раствора (мг/см^3); (ширина линии $\delta H_{1/2}$ выражена в гц)

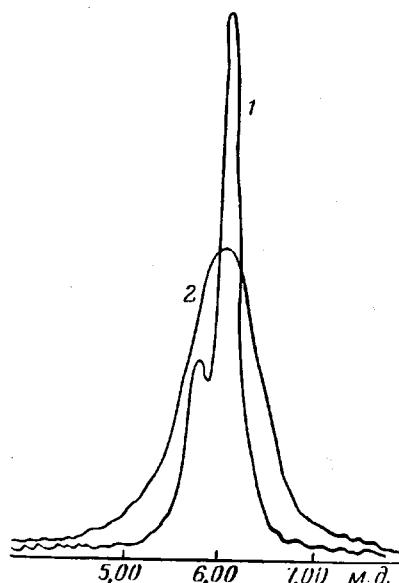


Рис. 2. Протонные спектры растворов ПИБ в CCl_4 с концентрацией: 1 — 10 мг/см^3 ; 2 — 60 мг/см^3 (эталонное вещество — бензол)

представлены на рис. 2. Химические сдвиги групп CH_2 и CH_3 даются в таблице (вместе с химическими сдвигами, характеризующими другие группы исследованных полимеров). Ширина пиков CH_2 и CH_3 ($10 \text{ мг}/\text{см}^3$) равна соответственно ~ 9 и ~ 5 гц. Сообщаемые химические сдвиги существенно не отличаются от значений, приводимых в литературе для низкомолекулярных жидкостей [7].

Н а т у р а л ь н ы й к а у ч у к. Химические сдвиги, наблюдаемые в растворе НК в CCl_4 , в основном согласуются со спектром НК в растворе CS_2 (см. таблицу) [8]. Ширина пика протонов группы $-\text{CH}=$ составляет ~ 7 гц, протонов группы CH_3 с учетом наложения сигнала от группы CH_2 составляет ~ 5 гц. Относительные интенсивности линий в спектре НК ($\sim 6,8$) приближенно соответствуют соотношению протонов в изопреновой единице ($7 : 1$).

Б у т а д и е н о в ы й к а у ч у к. Высокая подвижность молекул эластомера непосредственно в блоке и близость высокозластического состояния к жидкому позволяет предположить, что возможно наблюдение химического сдвига в полимере при обычных температурах. Это предположение подтверждают также данные о значениях ширины линий (ширина максимального наклона), полученные в «широколинейной» спектроскопии ЯМР [8, 9]. Частоты

молекулярных движений, полученные в этих работах с использованием теории ядерной релаксации в жидкости [3], оказались равными 10^6 – 10^7 гц. Рис. 3, а представляет собой спектр ЯМР СКБ, полученный при комнатной температуре, с расстоянием между пиком от протонов при одинарных связях и пиком от протонов при двойных связях, которое согласуется с химическим сдвигом, наблюдаемым в растворах ($\sim 20 \text{ мг}/\text{см}^3$) СКБ в CCl_4 (~ 85 гц). Изучение других эластомеров, однако, не привело к обнаруже-

Таблица химических сдвигов

Группа	Соединение, где встречается данная группа	Химический сдвиг (в м. д. относительно бензола) ($\pm 0,05$ м. д.)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{H}-\text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	ПИБ	5,80
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{—} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{—} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{—} \end{array}$	СКБ	2,20
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{CH} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{—} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{—} \end{array}$	ДК	5,80
$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{CH} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{—} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{—} \end{array}$	НК	6,00
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{CH} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{—} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{—} \end{array}$	СКБ	2,30
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{CH} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{—} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{—} \end{array}$	ДК	2,50

П р и м е ч а н и е: Соответствующий протон выделен жирным шрифтом.

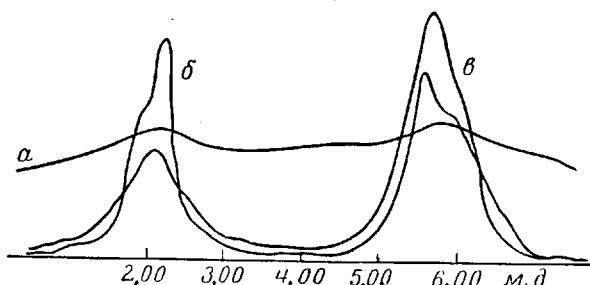


Рис. 3. Спектры протонного резонанса полибутадиенов: *a* — СКБ в блоке; *б* — раствор СКБ в CCl_4 (~ 2 вес. %); *в* — раствор ДК в CCl_4 (~ 2 вес. %) (сдвиги даются в м. д. относительно бензола)

нию тонкой структуры, хотя максимум резонансной кривой находился при значениях химического сдвига, который определяется преобладающими протонами в молекуле (например, в ПИБ сигнал центрировался при 6,00 м. д. относительно бензола). Во всяком случае нельзя категорически, как это делает, например, Бови [2], заявлять, что исследование химических

сдвигов имеет смысл проводить только в разбавленных растворах или расплавах. Кроме того, для линий с $\delta H_{1/2}$ порядка 10^{-1} эрстед имеет место расширение сигнала из-за наличия магнитно-неэквивалентных протонов. Это расширение, естественно, зависит от напряженности поля и для $H_0 = 6000$ эрстед составляет для СКБ $\sim 5\%$ и не выходит за пределы экспериментальной погрешности [9]. Однако для резонанса на частоте 40 Мгц и выше, например для НК, эта поправка (ширина линии — 0,08 эрстед [8]) может составить 50% и выше и привести к заметному искажению формы сигнала. Слабо разрешенная полоса в спектре СКБ (раствор в CCl_4) (рис. 3, б) при 2,30 м. д. обусловлена наложением сигналов от протонов в группах $CH_2=$ (1,2 структура) и от протонов в группах $-CH=$ (1,4 структура). Почти полное содержание структур 1,4 в цепи ДК подтверждается ростом линии от групп $-CH_2-$ (рис. 3, в). Так же слабо разрешенная полоса в спектре СКБ (рис. 3, б) при 5,80 м. д. является наложением сигналов от групп $-CH_2-$ и $-CH-$. Таким образом, метод ядерного резонанса наряду с инфракрасной спектроскопией может быть применен для анализа содержания групп 1,2 и 1,4 в полибутадиенах.

Нужно отметить, что вопрос о выборе концентрации раствора при снятии спектра ЯМР заслуживает специального рассмотрения, конечно, конкретного для каждого случая. С разбавлением раствора растет разрешенность спектра; однако соотношение сигнал / шум ограничивает такую возможность. Оптимальная концентрация должна определяться, следовательно, чувствительностью спектрометра и необходимостью дальнейшего улучшения разрешения.

Выводы

- Изучены спектры протонного магнитного резонанса высокого разрешения растворов некоторых эластомеров. Для растворов полизобутилена в CCl_4 и бензоле обнаружено, что с уменьшением концентрации раствора ширина линии стремится к предельному значению (~ 5 гц).

- Обнаружен химический сдвиг протонов в блочном полибутадиене СКБ. Предлагается метод оценки соотношения структур 1,2 и 1,4 в полибутадиенах.

Московский физико-технический институт
Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26 XII 1962

ЛИТЕРАТУРА

- J. G. Powles, Proc. Phys. Soc. (London), **69B**, 281, 1956.
- F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, G. Fillipovith, J. Polymer. Sci., **38**, 73, 1959.
- N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev., **73**, 679, 1948.
- J. G. Powles, Arch. des Sci., **10**, 253, 1957.
- A. Odadjima, J. Phys. Soc. Japan, **14**, 777, 1959.
- T. Fox, P. Flory, J. Phys. a. Colloid. Chem., **53**, 197, 1949.
- Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернстайн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, Изд. ии. лит., 1962.
- H. S. Gutowsky, A. Saika, M. Takeda, D. E. Woessner, J. Chem. Phys., **27**, 534, 1957.
- В. Л. Карпов, Н. М. Померанцев, Н. М. Сергеев, Высокомолек. соед., **6**, 100, 1964.

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY OF ELASTOMER SOLUTION

N. M. Sergeev, V. L. Karpov

Summary

Nuclear magnetic resonance spectra at 25 Mc/s of the elastomers polyisobutylene, polybutadiene, SKB, divinyl rubber and natural rubber have been obtained for their solutions in CCl_4 and partly in benzene. For polyisobutylene solutions, a study of the dependence of the CH_3 peak width upon the concentration of the solution showed that the width tends to a limiting value of ca. 5 c/s at infinite dilution, the value apparently not being connected with the reduced viscosity. The chemical shifts of the characteristic groups of the polymers have been given. A chemical shift for the protons has been found directly in block polybutadiene SKB. A method for determining the composition of polybutadiene by means of NMR spectra has been proposed.