

УДК 678.01:53

**О ФОРМЕ ЛИНИЙ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
В ПОЛИМЕРАХ**

И. Я. Слоним

За последние годы при изучении полимеров все шире применяется ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Используют два метода: ЯМР высокого разрешения в растворах и расплавах полимеров и метод широких линий ЯМР в твердых полимерах. Изучение полимеров в блоке, т. е. в том состоянии, в котором они практически применяются, может дать ценную информацию о структуре и молекулярных движениях, удачно дополняющую данные других методов (см. обзор [1]). Имеется, однако, существенный недостаток метода широких линий ЯМР — сравнительная «бедность» спектра. Вследствие диполь-дипольного взаимодействия большого числа ядер спектр ЯМР твердого тела представляет собой, как правило, одну линию колоколообразной формы.

Но в некоторых случаях получается не простая колоколообразная линия, а линия более сложной формы, имеющая более или менее четко выраженную структуру. Это значительно увеличивает возможности метода ЯМР. В работах по изучению полимеров мы неоднократно встречались с линиями ЯМР сложной формы. Имеется значительный экспериментальный материал и в литературе, но специально, насколько нам известно, этот вопрос нигде не обсуждался.

Точный квантовомеханический расчет формы линий ЯМР такой сложной системы, как твердый полимер, в настоящее время, вероятно, невозможен. По-видимому, целесообразным является качественное описание и систематизация экспериментальных данных. Такое рассмотрение значительно облегчит, по нашему мнению, интерпретацию вновь получаемых спектров ЯМР полимеров.

В настоящем сообщении рассмотрены возможные причины появления сложной линии ЯМР в полимерах. Приведенные спектры сняты на ЯМР спектрометре ЦЛА, описанном ранее [2]. В подписях к рисункам указаны условия съемки спектров: температура (t) в градусах Цельсия, амплитуда модуляции магнитного поля (H_m) в гауссах, скорость развертки (v) в миллигaussах в секунду, постоянная времени синфазного детектора (τ) в секундах.

**Возможные причины появления сложной линии ЯМР
в полимерах**

Наличие в полимере мало взаимодействующих групп атомов. Изолированные группы из двух или трех ядер дают сложные линии ЯМР, форма которых рассчитана теоретически [3, 4]. В структуре полимеров имеются такие группы, например, CH_3 , CF_3 , CH_2 , CF_2 , и в тех случаях, когда уширение, вызванное взаимодействием между группами, сравнительно невелико, характерная структура сохраняется и в спектре полимера.

Линия ЯМР метильной группы представляет собой триплет. Как показали Пойлс и Гутовский [5], даже при гауссовом добавочном уширении 8 гс^2 имеются четко выраженные экстремумы на кривой производной на расстоянии $\sim 16 \text{ гс}$. На рис. 1 приведены линии ЯМР полимеров, содержа-

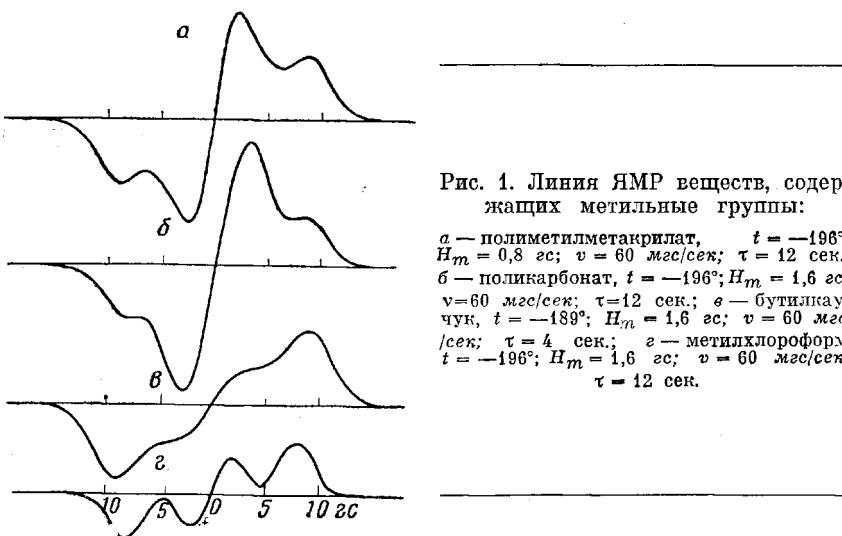
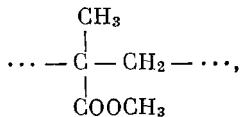


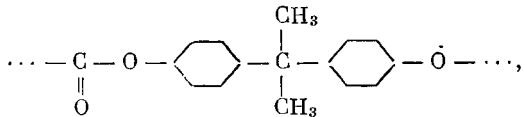
Рис. 1. Линии ЯМР веществ, содержащих метильные группы:

a — полиметилметакрилат, $t = -196^\circ$; $H_m = 0,8 \text{ гс}$; $v = 60 \text{ мгс/сек}$; $\tau = 12 \text{ сек.}$
b — поликарбонат, $t = -196^\circ$; $H_m = 1,6 \text{ гс}$; $v = 60 \text{ мгс/сек}$; $\tau = 12 \text{ сек.}$
c — бутилкаучук, $t = -189^\circ$; $H_m = 1,6 \text{ гс}$; $v = 60 \text{ мгс/сек}$; $\tau = 4 \text{ сек.}$
d — метилхлороформ, $t = -196^\circ$; $H_m = 1,6 \text{ гс}$; $v = 60 \text{ мгс/сек}$; $\tau = 12 \text{ сек.}$

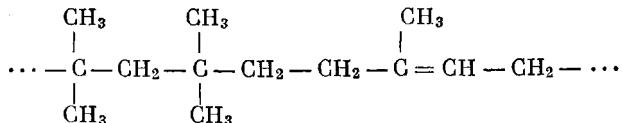
щих метильные группы: полиметилметакрилата



поликарбоната



бутилкаучука



и низкомолекулярного вещества метилхлороформа CH_3CCl_3 , снятые при низкой температуре. Видно, что во всех случаях сохраняется сложная форма линии с шириной между внешними экстремумами $\sim 16 \text{ гс}$.

Метиленовая группа при наличии внешнего уширения дает дублет с расстоянием между внешними экстремумами $\sim 10 \text{ гс}$. Такая форма линии видна на спектре дихлорэтана $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, снятом при -146° (рис. 2), и еще четче проявляется при -183° [6]. В спектре полиэтилена при -196° (рис. 3) есть лишь намек на дублетную структуру линии: очевидно, сказывается сильное взаимодействие между CH_2 -группами в цепи и в соседних цепях. Большое взаимодействие между CH_2 -группами подтверждается и значительным увеличением второго момента линии до 28 гс^2 , тогда как изолированная CH_2 -группа дает $11,2 \text{ гс}^2$. Введение в цепь атомов хлора увеличивает расстояние между CH_2 -группами и спо-

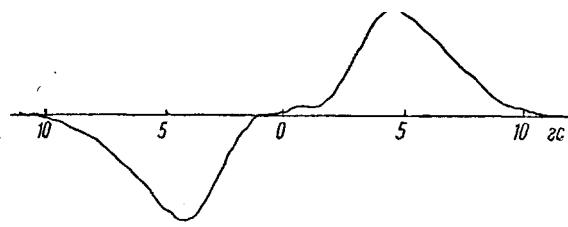


Рис. 2. Линия ЯМР дихлорэтана:
 $t = -146^\circ$; $H_m = 0,8$ гс; $v = 30$ мс/сек; $\tau = 12$ сек.

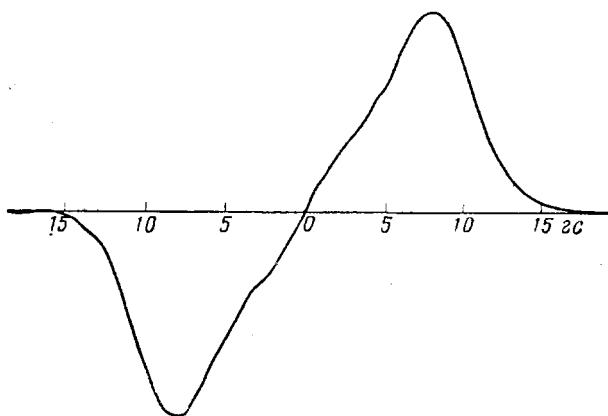


Рис. 3. Линия ЯМР полиэтилена низкой плотности:
 $t = -196^\circ$; $H_m = 1,6$ гс; $v = 60$ мс/сек; $\tau = 12$ сек.

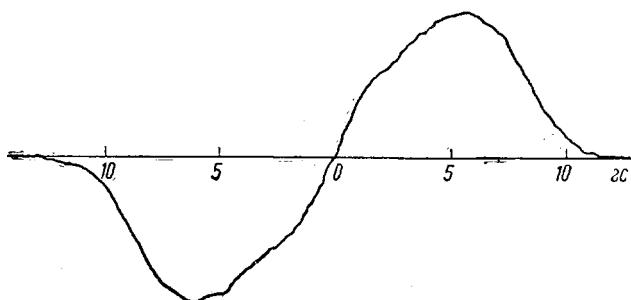
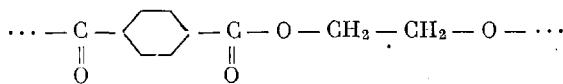


Рис. 4. Линия ЯМР сополимера винилиденхлорида
 с винилхлоридом (40 : 60):
 $t = -196^\circ$; $H_m = 1,6$ гс; $v = 30$ мс/сек; $\tau = 12$ сек.

составляет появление лучше выраженной дублетной структуры линии (рис. 4). В полиэтилентерефталате (ПЭТФ)



имеются протоны метиленовых групп и фенильных ядер. Если заменить в ядрах три атома водорода на дейтерий, то один оставшийся протон мало взаимодействует с метиленовыми протонами и получается сложная линия ЯМР [7].

Ориентация макромолекул способствует проявлению формы линии CH_2 -группы в общем контуре линии ЯМР полимера [8]. Дублетное расщепление пары ядер равно $(3\mu / r^3)(3\cos^2 \theta - 1)$, где μ — магнитный момент ядра, r — межъядерное расстояние, θ — угол межъядерного вектора с магнитным полем. Для протонов CH_2 -групп $3\mu / r^3 \approx 7,5$ гс и расщеп-

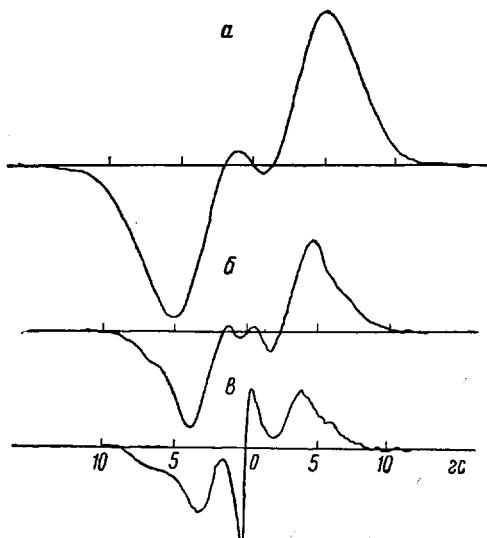


Рис. 5. Линия ЯМР пленки полиэтилентерефталата одноосной вытяжки, ориентированной вдоль магнитного поля:

a — $t = -196^\circ$; $H_m = 1,6$ гс; $v = 60$ мес/сек; $\tau = 12$ сек; *б* — $t = +140^\circ$; $H_m = 0,8$ гс; $v = 60$ мес/сек; $\tau = 12$ сек; *в* — $t = +171^\circ$; $H_m = 0,8$ гс; $v = 60$ мес/сек; $\tau = 12$ сек.

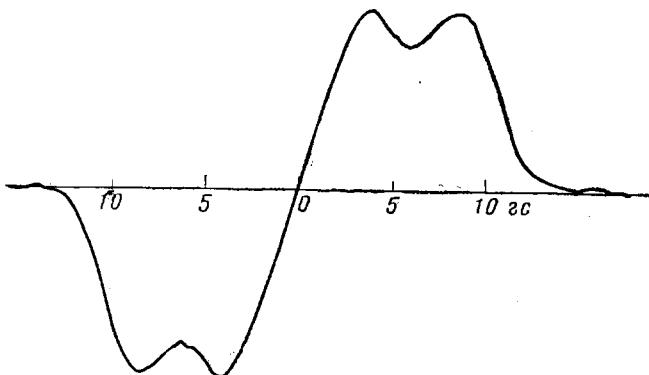


Рис. 6. Линия ЯМР пленки полиэтилентерефталата двухосной вытяжки, ориентированной перпендикулярно магнитному полю:

$t = -196^\circ$; $H_m = 1,6$ гс; $v = 60$ мес/сек; $\tau = 12$ сек.

ление равно 15 гс, когда межъядерный вектор ориентирован параллельно магнитному полю, и 7,5 гс при их перпендикулярности. Если одноосно растянутая пленка ПЭТФ ориентирована вдоль поля, то большая часть межпротонных векторов CH_2 -групп перпендикулярна полю, и в спектре ЯМР появляется дублет с шириной между крайними экстремумами ~ 10 гс (рис. 5, *a*). В двухосно растянутой пленке ПЭТФ, стоящей попереек магнитного поля, большая часть $\text{H} - \text{H}$ -векторов в метиленовых группах расположена вдоль поля. В спектре ЯМР (рис. 6) расстояние между внешними экстремумами ~ 17 гс. Сложная структура линии ЯМР, обус-

ловленная наличием мало взаимодействующих групп, проявляется, как правило, лишь в спектрах, снятых при низкой температуре, когда молекулярные движения заторможены, и исчезает при нагревании. Это видно из сопоставления линий полиметилметакрилата и поликарбоната при -196° (рис. 1, а и б) и при комнатной температуре (рис. 7 и 8, а).

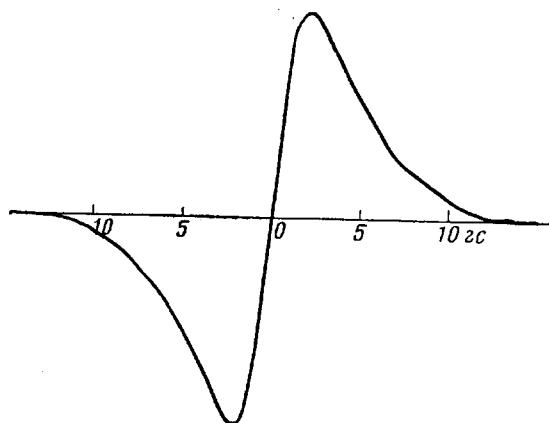


Рис. 7. Линия ЯМР полиметилметакрилата:
 $t = 20^{\circ}$; $H_m = 1,6$ гс; $v = 60$ мгс/сек; $\tau = 4$ сек.

Наблюдение сложной линии ЯМР увеличивает получаемую информацию. Так, например, по изменению формы линии поликарбоната были сделаны выводы о механизме термической деструкции полимера, подтвержденные данными других методов [9].

Проявление химического сдвига в спектре ЯМР полимера в блоке. Полимеры в блоке дают линии ЯМР шириной от 0,1 до 20 гс. Химический сдвиг для водорода при обычно применяемых напряженностях магнитного поля не превышает сотых долей гаусса и практически не проявляется в спектрах полимеров. Для ядер фтора химический сдвиг на порядок больше, чем у протонов, и в случае, когда линия ЯМР достаточно узка, она может иметь сложную форму. В работе Любимова с сотр. [10] обнаружен химический сдвиг от резонанса CF_2 - и CF_3 -групп в спектре ЯМР сополимера винилиденфторида и гексафторпропилена при 90° ; на спектре этого сополимера, снятом нами при помощи мостового датчика, дублетная структура линии видна уже при 60° (рис. 9). Описано также наблюдение химического сдвига ЯМР фтора в кристаллическом сополимере тетрафторэтилена и гексафторпропилена [11]; по соотношению интенсивностей пиков CF_2 , CF_2 - и CF_3 -групп можно рассчитать состав сополимера. Тонкая структура спектров ЯМР фторкаучуков позволила Волькенштейну с сотр. [12] показать, что молекулярные движения CF_3 - и CF_2 -групп «замораживаются» при различных температурах.

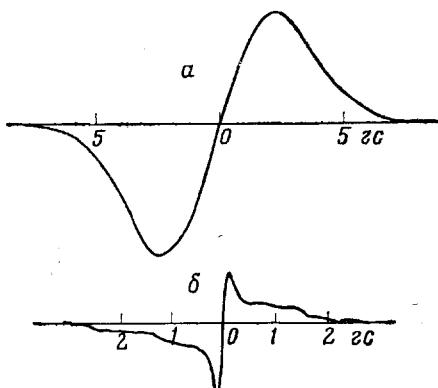


Рис. 8. Линия ЯМР поликарбоната:
а — $t = 20^{\circ}$; $H_m = 0,8$ гс; $v = 30$ мгс/сек;
 $\tau = 30$ сек.; б — $t = 176^{\circ}$; $H_m = 0,1$ гс; $v = 15$ мгс/сек; $\tau = 4$ сек.

Двухфазные и двухкомпонентные системы. Появление линий ЯМР сложной формы может быть следствием того, что в системе имеются две фазы или два компонента, отличающиеся по структуре или по молекулярной подвижности. Ядра той фазы, в которой большие межатомные расстояния или большая подвижность, дают узкую линию; на нее наклады-

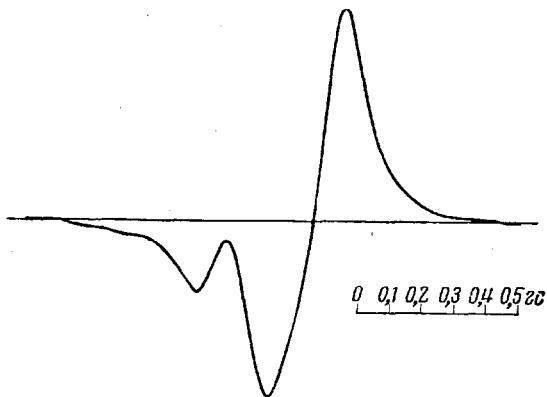


Рис. 9. Линия ЯМР фтора в сополимере винилиденфторида с гексафторпропиленом:
 $t = 60^\circ$; $H_m = 0,025$ гс; $v = 4$ мгс/сек; $\tau = 1$ сек.

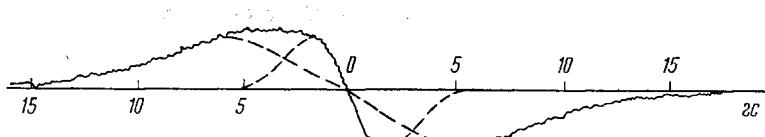


Рис. 10. Линия ЯМР частично отверженной эпоксидной смолы, $t = 20^\circ$

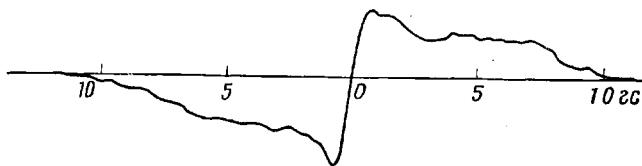


Рис. 11. Линия ЯМР частично циклизованного натурального каучука:
 $t = 71^\circ$; $H_m = 0,8$ гс; $v = 60$ мгс/сек; $\tau = 4$ сек.

вается широкая линия от второй фазы. Линии ЯМР такой формы дают полимеры, содержащие примесь низкомолекулярных веществ, например влаги [13, 14].

Если в полимере под действием химических или физических агентов образуются поперечные спшивки, то на промежуточных стадиях процесса в нем могут быть области, в которых еще возможно интенсивное молекулярное движение, и области, где образовалась густая пространственная сетка, затрудняющая движение сегментов цепей. Система будет давать двухкомпонентную линию ЯМР. В качестве примера можно привести частично отверженный эпоксидный полимер (рис. 10) [15], частично циклизованный каучук (рис. 11) [16]. Аналогичные спектры ЯМР наблюдались и для облученных каучуков [17] и вулканизованных фторсополимеров [18].

Один из важнейших случаев появления сложной линии ЯМР, обусловленной двухфазной структурой полимеров — спектры частично кристаллических полимеров. Вильсон и Пейк [19] обнаружили, что в определенном температурном интервале линии ЯМР полиэтилена и политетрафторэтилена состоят из двух компонент — широкой и узкой, и высказали предположение о том, что узкая линия соответствует аморфной части образца, а широкая — кристаллической. Последующими работами (см. обзор [1]) было доказано, что отношение площади широкой компоненты сигнала к площади всего сигнала нельзя считать в строгом смысле «процентом кристалличности» — природа кристаллического состояния полимеров такова, что понятие «процент кристалличности» не имеет четкого физического смысла. Определяемая разделением сигнала ЯМР на две компоненты величина является, по существу, «показателем высокочастотной жесткости» полимера. Тем не менее, информация, получаемая из двухкомпонентного спектра ЯМР, является весьма ценной, и метод успешно используется для изучения структуры полимеров.

Сложная структура линии ЯМР в двухфазных системах появляется, как правило, лишь при высокой температуре, когда в одной из фаз молекулярное движение настолько интенсивно, что получается узкая линия. При понижении температуры структура исчезает, как видно из сопоставления спектров полиформальдегида, снятых при 10° (рис. 12, а) и -141° (рис. 12, б).

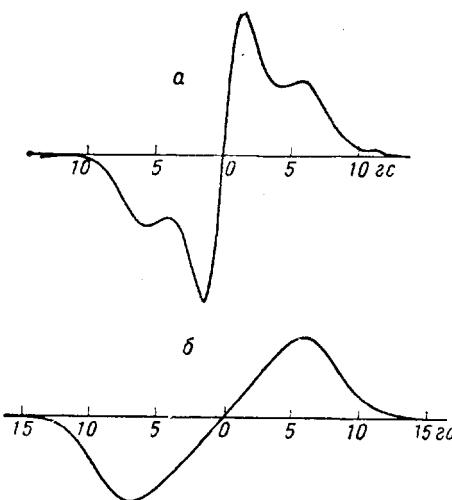


Рис. 12. Линия ЯМР полиформальдегида:
а — $t = 10^\circ$; $H_m = 1,6$ сек; $v = 60$ мгс/сек; $\tau = 4$ сек.; б — $t = -141^\circ$; $H_m = 3,1$ сек; $v = 60$ мгс/сек; $\tau = 30$ сек.

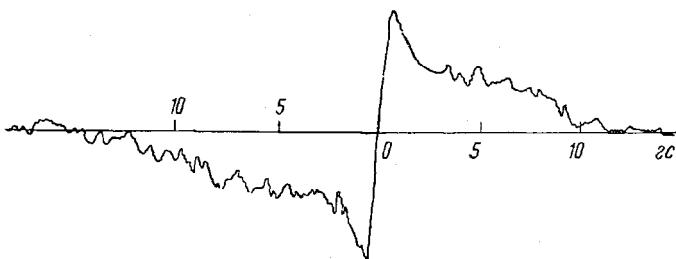


Рис. 13. Линия ЯМР пленки полиэтилентерефталата, беспорядочно ориентированной в поле:
 $t = 140^\circ$; $H_m = 0,4$ сек; $v = 30$ мгс/сек; $\tau = 4$ сек.

Один и тот же полимер при разных температурах может давать линии, сложная структура которых вызвана разными причинами. Поликарбонат при низкой температуре дает сложную линию ЯМР, характерную для наличия метильной группы (рис. 1, б), при комнатной температуре — простую линию (рис. 8, а), а при повышенной температуре — снова сложную линию (рис. 8, б), на этот раз — вследствие начала молекулярного движения в аморфных областях полимера. В некоторых случаях и на одном и том же спектре может наблюдаться структура линии, обусловленная двумя причинами. Пленка ПЭТФ, ориентированная вдоль поля,

дает, как указано выше (рис. 5, а), при низкой температуре дублет, характерный для CH_2 -группы. При высокой температуре в спектре ПЭТФ появляется узкая компонента от аморфных областей (рис. 13). Если же нагреть ориентированную пленку, то получается спектр сложной формы (рис. 5, б и в), представляющий собой наложение узкой линии аморфных областей на дублет CH_2 -групп.

Вопросы, связанные с разделением сложной линии двухфазных систем, рассмотрены в работе [20].

Выводы

1. Систематизированы экспериментальные данные по форме линий ЯМР полимеров в блоке.

2. Показано, что возможны следующие причины появления сложной линии в полимерах: а) наличие в полимере мало взаимодействующих групп атомов; б) проявление химического сдвига; в) наличие в полимере двух фаз или двух компонентов.

3. Показано, что наблюдение линии сложной формы существенно увеличивает объем информации, получаемой при изучении ЯМР в полимере.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
12 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Я. Слоним, Успехи химии, 31, 609, 1962.
2. А. Н. Любимов, А. Ф. Вареник, И. Я. Слоним, Заводск. лаб., 28, 991, 1962.
3. G. E. Pake, J. Chem. Phys., 16, 327, 1948.
4. E. R. Andrew, R. Bersohn, J. Chem. Phys., 18, 159, 1950; 20, 924, 1952.
5. J. G. Powles, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., 21, 1695, 1953.
6. H. S. Gutowsky, G. B. Kistiakowsky, G. E. Pake, E. M. Purcell, J. Chem. Phys., 17, 979, 1949.
7. I. M. Ward, Trans. Faraday Soc., 56, 648, 1960.
8. Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, А. Г. Коновалов, сб.: Гетероцепные высокомолекулярные соединения, изд. «Наука», 1964, стр. 227.
9. Б. М. Коварская, И. Е. Жигунова, И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, М. Б. Нейман, сб.: Химические свойства и модификация полимеров, изд. «Наука», 1964, стр. 33.
10. А. Н. Любимов, А. С. Новиков, Ф. А. Галил-Оглы, А. В. Грибачева, А. Ф. Вареник, Высокомолек. соед., 3, 1511, 1961.
11. C. W. Wilson, J. Polymer Sci., 56, S. 16, 1962.
12. Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, Н. М. Долгопольский, А. И. Кольцов, А. С. Хачатуров, IX Научная конференция ИВС АН СССР, Тезисы докладов, Ленинград, 1962, стр. 35.
13. Н. М. Померанцев, Заводск. лаб., 26, 950, 1960.
14. И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, А. Г. Коновалов, Пласт. массы, 1963, № 5, 58.
15. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Б. М. Коварская, Chem. prymysl., 13/38, 606, 1963.
16. И. А. Туторский, И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, Е. П. Кудрявцева, Б. А. Догадкин, Докл. АН СССР, 152, 674, 1963.
17. В. Л. Карпов, Н. М. Померанцев, Н. М. Сергеев, Высокомолек. соед., 5, 100, 1963.
18. А. Н. Любимов, А. С. Новиков, Ф. А. Галил-Оглы, А. В. Грибачева, А. Ф. Вареник, Высокомолек. соед., 5, 687, 1963.
19. C. W. Wilson, G. E. Pake, J. Polymer Sci., 10, 503, 1953.
20. И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., 6, 1379, 1964.

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE LINE SHAPES IN POLYMERS

I. Ya. Slonim

Summary

Experimental data on the shapes of n.m.r. lines in block polymers have been systematized. The following causes for the appearance of complex peaks in the polymers have been shown to be possible: 1) the presence of weak interacting groups, 2) the manifestation of chemical shifts, 3) the existence of two phases or two components in the polymer. In some cases for the same polymer at different temperatures and even in a single spectrum structures may be observed in the peaks due to (1) and (3). Spectra of a number of polymers obtained at room and also at low and elevated temperatures have been presented as illustration.