

УДК 678.01:53

**О ФОРМЕ ЛИНИЙ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА  
В ПОЛИМЕРАХ ПРИ ЗАПИСИ ВТОРОЙ ПРОИЗВОДНОЙ ЛИНИИ  
ПОГЛОЩЕНИЯ**

*И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Я. Г. Урман,  
А. Г. Коновалов, А. Ф. Вареник*

Форма линий ядерного магнитного резонанса (ЯМР) зависит от распределения локальных магнитных полей в твердом теле, и ее изучение может дать информацию о структуре и молекулярной подвижности. После вывода Ван-Флеком [1] формул для моментов линии ЯМР основное внимание в экспериментальных работах уделялось интегральным характеристикам линий, так как второй (и четвертый) момент может быть рассчитан теоретически, а форма линии в общем случае не поддается расчету. Однако даже качественное рассмотрение формы линии ЯМР может оказаться весьма полезным при изучении полимеров, например в случаях, когда получается линия, характерная для мало взаимодействующих  $\text{CH}_2$ - или  $\text{CH}_3$ -групп или для двухфазных и двухкомпонентных систем [2].

Для характеристики формы линии особенно удобным является дифференциальный анализ — исследование производных. В большинстве ЯМР-спектрометров для широких линий записывается первая производная линии поглощения. Особенности формы линии, например наличие точек перегиба, еще четче должны проявляться при записи второй производной. Регистрация второй производной линии поглощения применяется в некоторых случаях в ЭПР-спектрометрах [3] или при наблюдении двойного резонанса [4]. В ЯМР-спектроскопии, насколько нам известно, метод записи второй производной не применялся.

Цель настоящей работы — выяснение возможности изучения ЯМР в полимерах с использованием второй производной линии поглощения.

#### Экспериментальная часть

В работе использованы промышленные образцы полимеров. Спектры ЯМР сняты на спектрометре Центральной лаборатории автоматики [5] с датчиком типа автодинного детектора. Для регистрации второй производной на синфазный детектор подавали опорное напряжение с частотой, равной удвоенной частоте модуляции (100 Гц). Без изменения режима работы датчика можно записывать первую или вторую производные линии поглощения.

Чувствительность спектрометра при записи второй производной уменьшается в 4—5 раз. Для того чтобы повысить отношение сигнала к шуму, желательно увеличить коэффициент заполнения объема катушки датчика. Повышенные требования предъявляются и к выбору условий съемки спектра. Следует, в частности, строго соблюдать условие медленного прохождения. При слишком быстрой развертке получается асимметрия кривой, почти незаметная при записи первой производной, но сильно выраженная на второй производной. Чтобы выяснить влияние на форму линии конечной скорости прохождения, а также асимметрии из-за возможного дрейфа напряженности высокочастотного поля, мы записывали спектр два раза — с возрастающим и убывающим магнитным полем.

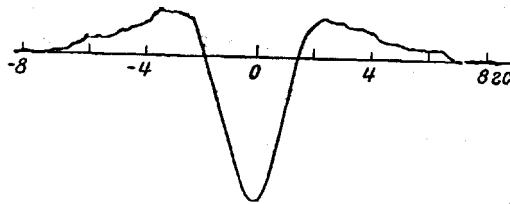


Рис. 1. Вторая производная линии ЯМР полиметилметакрилата при комнатной температуре

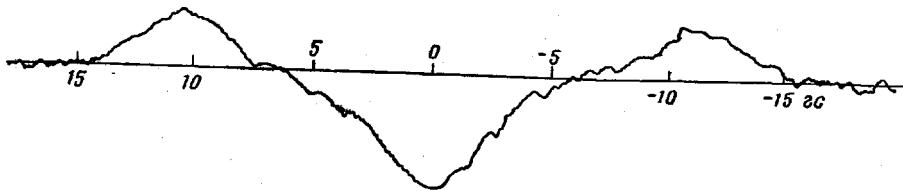


Рис. 2. Вторая производная линии ЯМР изотактического полипропилена при  $-196^{\circ}$



Рис. 3. Вторая производная линии ЯМР пленки полиэтилентерефталата, повернутой вдоль магнитного поля. Комнатная температура

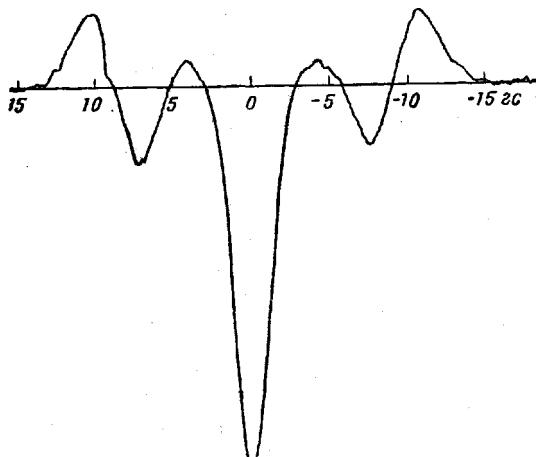


Рис. 4. Вторая производная линии ЯМР полиметилметакрилата при  $-196^{\circ}$

### Результаты и их обсуждение

**Линии ЯМР простой формы.** Простая колоколообразная линия ЯМР может быть близка по форме к лоренцевой или к гауссовой линии. Для определения формы линии был предложен метод линейных анаморфоз [6], использованный, например, для линии ЯМР полипропилена [7]. Применение этого метода требует, однако, трудоемкого расчета и не дает

определенного ответа, если не получается прямой на графике линейных анаморфоз. При записи второй производной можно сразу получить характеристику формы линии: отношение высоты боковых максимумов к высоте центрального минимума. Для линии лоренцевой формы это отношение равно 0,25, а для гауссовой  $2/e^{3/2} \approx 0,45$ . Для линии ЯМР полиметилметакрилата, снятой при комнатной температуре (рис. 1), отношение экстремумов равно 0,29, а у изотактического полипропилена при  $-196^\circ$  (рис. 2) это отношение равно 0,44. Очевидно, в первом случае форма линии ближе к лоренцевой, а во втором, в согласии с результатами работы [7], к гауссовой.

**Линии ЯМР сложной формы.** Полимеры, в которых имеются мало взаимодействующие  $\text{CH}_2$ -группы, дают в определенных условиях линию ЯМР с дублетной структурой. Из-за большого внешнего уширения сложная структура такой линии часто почти не заметна. Для ориентированных образцов полимеров (пленок, волокон) разрешение лучше [8].

Как показывает расчет [9], запись второй производной линии поглощения улучшает разрешение дублета в 1,78 раза для лоренцевой линии и в 1,35 раза для гауссовой. При записи второй производной линии ЯМР пленки полиэтилентерефталата (рис. 3) дублетная структура линии совершенно очевидна. Хорошее разрешение дублетов видно также и на приведенных ниже спектрах полиэтилена и полиформальдегида.

Также хорошо проявляется при записи второй производной форма линии, характерная для полимеров с мало взаимодействующими  $\text{CH}_2$ -группами, например полиметилметакрилата при низкой температуре (рис. 4).

**Линии ЯМР двухфазных и двухкомпонентных систем.** Системы, в которых имеются ядра одного элемента двух типов (входящих в разные молекулы или отличающихся по подвижности), дают линию ЯМР сложной формы, состоящую из двух компонент — широкой и узкой. На кривой первой производной линии поглощения двухфазной системы имеются два максимума. Как было показано ранее [10], такая форма первой производной получается лишь при определенных значениях отношения ширин линий индивидуальных компонент  $\delta H_{шир} / \delta H_{узк}$  и состава системы (содержания «подвижной» фазы). На рис. 5 приведены результаты расчета границы области, в которой может наблюдаться первая производная с двумя максимумами. Сложная форма первой производной получается лишь в том случае, когда соответствующая точка лежит правее кривой 1.

При записи второй производной о сложной двухкомпонентной структуре линии свидетельствует появление четырех максимумов. Кривая 2 на рис. 5, построенная по результатам расчета, аналогичного выполненному в работе [10], ограничивает слева область получения второй производной сложной формы. Видно, что кривая 2 проходит ближе к оси ординат, чем кривая 1. Если, например, отношение ширин линий индивидуальных компонент  $\delta H_{шир} / \delta H_{узк} = 3$ , то первая производная ни при каком составе системы не будет иметь двух максимумов, а вторая производная с четырьмя максимумами получается при содержании подвижной фазы от 4 до 50%. Таким образом, регистрируя вторую производную, легче обнаружить двухкомпонентную структуру линии, чем при записи первой про-

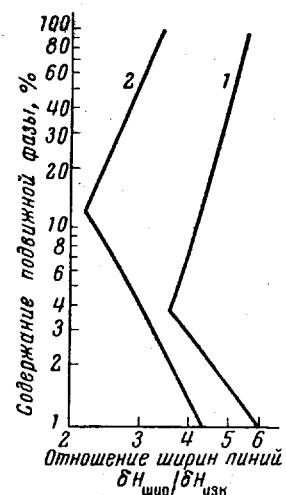


Рис. 5. Рассчитанные границы области, в которой получается первая производная линии поглощения с двумя максимумами (1) и вторая производная с четырьмя максимумами (2)

Для обеих компонент линии принята гауссова форма

изводной. Ориентировочные опыты подтвердили приведенную на рис. 5 границу области разделения (кривая 2), но точную проверку на модельных системах, как в работе [10], провести не удалось из-за недостаточной чувствительности спектрометра. Преимущества регистрации второй производной при записи линии ЯМР двухфазных систем видны также на примере полиформальдегида (см. ниже).

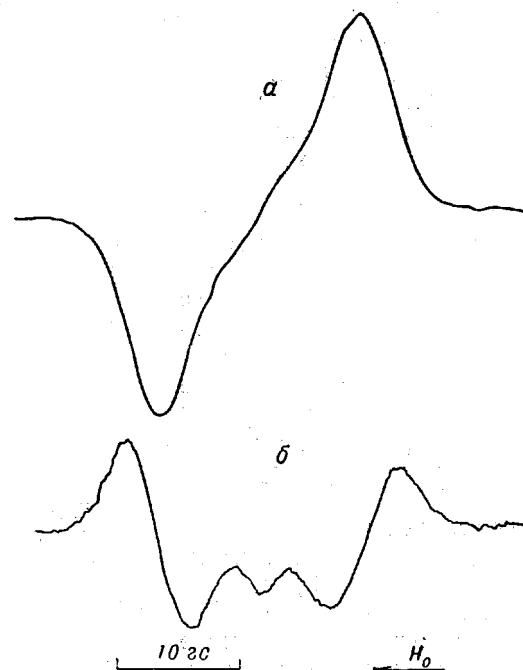


Рис. 6. Линии ЯМР полиэтилена низкой плотности при  $-196^{\circ}$ :

*a* — первая производная; *b* — вторая производная линии поглощения

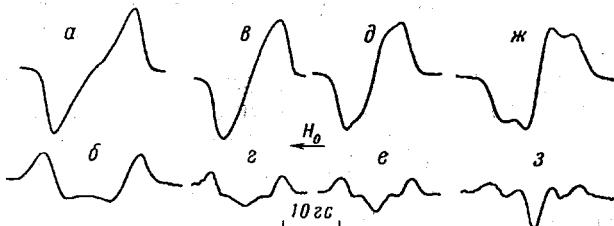


Рис. 7. Форма линии ЯМР полиформальдегида при разных температурах:

*a, b* —  $-60^{\circ}$ ; *e, g* —  $-25^{\circ}$ ; *d, e* —  $-20^{\circ}$ ; *ж, з* —  $-10^{\circ}$ .  
Верхний ряд — первая производная, нижний ряд — вторая производная линии поглощения

В некоторых случаях сложная структура линии ЯМР в полимере может быть обусловлена разными причинами при разных температурах или даже одновременным действием двух причин [2]. Полиэтилен при низкой температуре дает линию с заметной дублетной структурой. На второй производной дублетная структура выражена гораздо резче, чем на первой производной (рис. 6). Помимо дублета, на рис. 6 ясно видно и наличие еще одной компоненты линии: центральный минимум показывает, что имеется дополнительная узкая линия, ширина ее при записи определяется амплитудой модуляции поля. Центральную узкую линию в спектре ЯМР полиэтилена можно лишь с трудом обнаружить при записи первой производной линии поглощения при низкой температуре [11] или при регистрации кри-

вой дисперсии [12]. Турн [12] высказывает даже сомнения в ее реальном существовании. При записи второй производной узкая компонента совершенно четко обнаруживается у образцов полиэтилена как низкой, так и высокой плотности. По-видимому, сделанное в работе [11] отнесение этой компоненты к подвижным  $\text{CH}_3$ -группам разветвлений цепи полиэтилена сомнительно.

В качестве иллюстраций преимуществ, получаемых при изучении ЯМР в полимерах с использованием второй производной, приводим записи линий поглощения полиформальдегида (рис. 7). Как было показано ранее [13], при низких температурах полиформальдегид дает линию ЯМР с дублетной структурой, обусловленной наличием  $\text{CH}_2$ -групп. При повышении температуры увеличивается подвижность сегментов в аморфных областях полимера, а кристаллические области остаются жесткими и получается двухкомпонентная структура линии. При  $-60^\circ$  на кривой первой производной (рис. 7, а) имеется лишь намек на дублет, а на второй производной (рис. 7, б) — четкий дублет. При  $-25^\circ$  на первой производной (рис. 7, в) не видно еще признаков сложной структуры, а вторая производная (рис. 7, г) указывает уже на наличие двух компонент. Четко выраженная структура с дополнительными максимумами при записи второй производной наблюдается при  $-20^\circ$  (рис. 7, е), а при регистрации первой производной лишь при  $-10^\circ$  (рис. 7, ж).

#### Выводы

1. Сняты вторые производные линий ЯМР поглощения ряда полимеров.
2. Показано, что при регистрации второй производной особенности формы линии выражены значительно яснее, чем при записи первой производной. Облегчается, в частности, обнаружение формы линии, характерной для наличия в полимере мало взаимодействующих  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп и для двухфазных систем.

Научно-исследовательский  
институт пластических  
масс

Поступила в редакцию  
6 IV 1964

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Van Vleck, Phys. Rev., 74, 1168, 1948.
2. И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., 6, 1371, 1964.
3. I. Isenberg, A. Szent-György, S. L. Baird, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 46, 1307, 1960.
4. G. E. G. Hardeman, Philips Res. Repts., 15, 587, 1960.
5. А. Н. Любимов, А. Ф. Вареник, И. Я. Слоним, Заводск. лаб., 28, 991, 1962.
6. Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский, Оптика и спектроскопия, 7, 829, 1959.
7. М. Б. Нейман, Г. И. Лихтенштейн, Ю. С. Константинов, Н. П. Карпец, Я. Г. Урман, Высокомолек. соед., 5, 1706, 1963.
8. Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, А. Г. Коновалов, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения. Изд. «Наука», 1964, стр. 227.
9. R. C. Smith, Rev. Scient. Instrum., 34, 296, 1963.
10. И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., 6, 1379, 1964.
11. A. Peterlin, F. Krasovets, E. Pirkmajer, J. Levstek, Makromolek. Chem., 37, 231, 1960.
12. H. Thurn, Kolloid-Z., 179, 11, 1961.
13. Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, А. Г. Коновалов, Высокомолек. соед., 6, 1651, 1964.

#### THE SHAPE OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE LINES IN POLYMERS RECORDING THE SECOND DERIVATIVE OF THE ABSORPTION LINES

I. Ya. Slonim, A. N. Lyubimov, Ya. G. Urman,  
A. G. Konovalov, A. F. Varenik

#### Summary

It has been shown on the example of a number of polymers that the specificities of n.m.r. line shapes are more clearly defined if the second derivative of the line shapes instead of the first derivative is recorded on the n.m.r. spectrometer. In particular the shape of lines characteristic of the little interacting methylene and methyl groups and the complex lines of two-phase systems can be detected more readily.