

**ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРА ВРЕМЕН КОРРЕЛЯЦИИ В ПОЛИМЕРАХ  
ПО СПАДУ СВОБОДНОЙ ЯДЕРНОЙ ИНДУКЦИИ**

***В. П. Григорьев, А. И. Маклаков, В. С. Дериновский***

Известно [1], что на форму сигналов ЯМР в полимерах влияет наличие распределения времен корреляции  $\tau$  молекулярного движения. Однако до сих пор не получено прямой информации о видах и параметрах спектров времен корреляции этого движения из данных по ЯМР.

В настоящей работе устанавливается связь между формой спада свободной индукции (ССИ) ЯМР и спектрами  $\tau$ , описываемыми распределениями Коула — Коула [2], Коула — Давидсона [3], и на примере поливинил-акетата (ПВА) показывается принципиальная возможность использования полученных соотношений для определения вида и параметров распределения  $\tau$ .

Как показано в [4], ССИ с учетом распределения времен корреляции, задаваемого функцией  $F(\tau)$ , можно записать как

$$A(t) = A_0 \int_0^\infty F(\tau) e^{-\sigma^2 \tau^2} \left( e^{-\frac{t}{\tau}} - 1 + \frac{t}{\tau} \right) d\tau, \quad (1)$$

где  $A(t)$  и  $A_0$  — амплитуды ССИ в момент времени  $t$  и  $t=0$ ,  $\sigma^2$  — второй момент линии поглощения ЯМР твердой решетки.

Приведенная формула предполагает, что форма линии ЯМР в отсутствие движения ядер является гауссовой.

Для упрощения дальнейших вычислений экспоненциальному подынтегральному выражению заменим приближенным выражением вида

$$e^{-\sigma^2 \tau t} \text{ при } \tau < t \text{ и } e^{-\frac{\sigma^2 t^2}{2}} \text{ при } \tau \geq t,$$

что дает возможность записать формулу (1) как

$$A(t) = A_0 \int_0^t F(\tau) e^{-\sigma^2 \tau t} d\tau + A_0 e^{-\frac{\sigma^2 t^2}{2}} \int_t^\infty F(\tau) d\tau \quad (2)$$

Подобное приближение уже использовалось в [5], причем полученные при таком допущении результаты хорошо описывают эксперимент.

Рассмотрим  $A(t)$  для некоторых конкретных видов  $F(\tau)$ .

**Несимметричное распределение Коула — Давидсона [3].** В случае, когда  $t \geq t_0$ , где  $t_0$  — наивероятнейшее время корреляции, уравнение (2) можно представить как

$$A(t) \approx A_0 \int_0^{t_0} F(\tau) e^{-\sigma^2 \tau t} d\tau \approx A_0 \int_0^{t_0} \Phi(\tau) d\tau \quad (3)$$

Под интегралом находится функция, которая неограниченно возрастает при  $t \rightarrow 0$  и  $\tau \rightarrow t_0$ . С целью получения подходящего приближенного выражения для  $A(t)$  проведем расчет интеграла аналогичного уравнению (3), в котором подынтегральная функция заменена суперпозицией спадающей  $f_1$  и возрастающей  $f_2$  функцией при увеличении  $\tau$ , т. е.

$$\Phi(\tau) \approx \Phi_1(\tau) = C_1 f_1 + C_2 f_2, \quad (4)$$

где  $f_1$  совпадает с  $\Phi(\tau)$  в области  $\tau \ll t_0$ , а  $f_2$  совпадает с  $\Phi(\tau)$  при  $\tau \rightarrow t_0$ . Для распределения Коула — Давидсона это дает возможность записать

$$f_1 = \frac{\sin \alpha \pi}{\pi} \left( \frac{1}{\tau_0} \right)^\alpha \frac{e^{-\sigma^2 \tau t}}{\tau^{1-\alpha}} \quad (5)$$

$$f_2 = \frac{\sin \alpha \pi}{\pi} \cdot \frac{e^{-\sigma^2 \tau_0 t}}{\tau_0^{1-\alpha}} \cdot \frac{1}{(\tau_0 - t)^\alpha}, \quad (6)$$

где  $\alpha$  — параметр распределения,  $C_1$  и  $C_2$  — постоянные, которые определяются из эксперимента.

Тогда

$$A(t) \approx A_0 \frac{\sin \alpha \pi}{\pi} \left[ C_1 \frac{\Gamma(\alpha) \gamma(\sigma^2 \tau_0 t, \alpha)}{(\sigma^2 \tau_0 t)^\alpha} + \frac{C_2}{1-\alpha} e^{-\sigma^2 \tau_0 t} \right] \quad (7)$$

Для проверки приближенного выражения (7) был вычислен на ЭВМ спад, соответствующий точному решению уравнения (1) для следующих параметров распределения Коула — Давидсона:

$$A_0=100; \alpha=0,6; \sigma^2=6 \cdot 10^{-9} \text{ сек}^{-2}; \tau_0=1,7 \cdot 10^{-5} \text{ сек.}$$

Этот спад представлен на рисунке сплошной линией; точки на кривой 1 — значения, рассчитанные по формуле (7) при  $C_1=1,19$  и  $C_2=2,03$ . Видно, что согласие между результатами того и другого расчета хорошее. Приведенная кривая имеет особенность, заключающуюся в том, что тангенс угла наклона касательной к кривой уменьшается с увеличением  $t$ .

Для  $t < \tau_0$  необходимо использовать уравнение (2), решение которого для случая  $t \ll \tau_0$  имеет вид

$$A(t) \approx A_0 \frac{\sin \alpha \pi}{\pi} \left[ \frac{\Gamma(\alpha) \gamma(\sigma^2 t^2, \alpha)}{(\sigma^2 t \tau_0)^\alpha} + \frac{1}{\alpha} \left\{ 1 - \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^\alpha \right\} e^{-\frac{\sigma^2 t^2}{2}} \right] \quad (8)$$

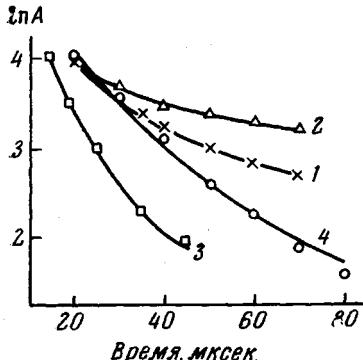
**Симметричное распределение Коула — Коула.** Вычисление второго слагаемого в уравнении (2) для этого случая элементарно. Выражение под интегралом в первом члене быстро спадает при увеличении  $\tau$ , поэтому основной вклад в интеграл дают короткие  $\tau$

$$A(t) \approx A_0 \int_0^t \Phi(\tau) d\tau + A_0 e^{-\frac{\sigma^2 t^2}{2}} \int_t^\infty F(\tau) d\tau, \quad (9)$$

где

$$\Phi(\tau) = C \frac{\sin p\pi}{\pi} \left( \frac{1}{\tau_0} \right)^p \left( \frac{1}{\tau} \right)^{1-p},$$

где  $p=1-\beta$  ( $\beta$  — параметр распределения),  $C$  — постоянная, определяемая из эксперимента. Тогда



Зависимость ССИ от времени. Пояснения кривых см. текст

$$A(t) \approx A_0 \left[ C \frac{\sin p\pi}{\pi} \frac{\Gamma(p) \gamma(p^2, \sigma^2, t^2)}{(\sigma^2 \tau_0 t)^p} + e^{-\frac{\sigma^2 t^2}{2}} \frac{2 \sin p\pi}{p\pi \sqrt{4 - 2\cos p\pi}} \times \left( \frac{\pi}{2} - \arctg \frac{2x + 2\cos p\pi}{\sqrt{4 - 2\cos p\pi}} \right) \right], \quad (10)$$

где  $x=(t/\tau_0)^p$ .

Для проверки полученного соотношения на ЭВМ было решено уравнение (1) для распределения Коула — Коула при  $A_0=100$ ;  $p=0,5$ ;  $\tau_0=10^{-5}$  сек.;  $\sigma^2=6 \cdot 10^{-9}$  сек $^{-2}$  (рисунок, кривая 2). На кривую 2 хорошо ложатся значения  $A(t)$ , вычисленные по уравнению (10), при  $C=0,9$ .

Таким образом, приведенные расчеты свидетельствуют о пригодности полученных приближенных соотношений для описания ССИ с учетом распределения времен корреляции.

Воспользуемся полученными результатами для определения спектра  $\tau$  в ПВА. Вид сигналов ССИ для технического ПВА со средневязкостным молекулярным весом 44 000, снятых при 60° (кривая 3) и 70° (кривая 4), представлен на рисунке. Измерения проводили по методике [6]. Так как температуры измерения были выше температуры стеклования образца (29°), то в полимере имелось развитое сегментальное движение, времена корреляции которого подлежали определению. Предположим, что ССИ в ПВА описывается с помощью симметричного распределения. Однако сигнал ядерной индукции при 70° уменьшается значительно быстрее, чем  $t^{-\alpha}$ , что следует из уравнения (10).

Оказалось, что кривая 3, снятая при 60°, с точностью  $\pm 10\%$  описывается соотношением (8) при  $\alpha=0,5$ ;  $\tau_0=6,7 \cdot 10^{-4}$  сек. и  $A_0=183$  (точки на кривой 3), а кривая 4, снятая при 70° уравнением (7) с  $\alpha=0,6$ ;  $\tau_0=8 \cdot 10^{-6}$  сек.;  $A_0=180$ ;  $C_1=0,119$ ;  $C_2=2,8$  (точки на кривой 4). Величина  $\sigma^2$ , равная  $6 \cdot 10^{-9}$  сек $^{-2}$ , была получена из ССИ, снятого при 20° в предположении гауссовой формы линии ЯМР.

Таким образом, результаты измерений и их обработка показывают, что спектр времен корреляции сегментального движения ПВА при 60° и 70° удовлетворительно описывается несимметричным распределением Коула — Давидсона с  $\alpha=0,5$  и 0,6 соответственно, что согласуется с результатами диэлектрических измерений [7].

Казанский государственный  
университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию  
23 IV 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Григорьев, А. И. Маклаков, Высокомолек. соед., **B13**, 652, 1971.
2. R. H. Cole, K. S. Cole, J. Chem. Phys., **9**, 341, 1941.
3. R. H. Cole, P. W. Davidson, J. Chem. Phys., **20**, 1389, 1952.
4. A. Miyake, J. Polymer Sci., **28**, 476, 1958.
5. R. Chujo, J. Phys. Soc. Japan, **18**, 124, 1963.
6. В. С. Дериновский, В. С. Смирнов, А. И. Маклаков, Сб. аспирантск. работ, КГУ, 1972, вып. 2.
7. С. Гаврильяк, С. Негами, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968.

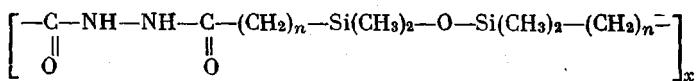
УДК 541.64 : 547.1'.128

#### КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИ-1, 3, 4-ОКСАДИАЗОЛЫ

**Г. С. Гольдин, С. Н. Цюмо, Т. В. Щекина**

В последние годы все большее развитие получают работы по синтезу и исследованию полимеров, в которых основная цепь содержит неорганические и органические фрагменты. К таким полимерам относятся кремнийорганические полибензимидазолы, полиамиды, полигидразиды, полиацилсемикарбазиды, полиуреилены и др. [1—8]. Представляло интерес получить полимеры, в которых в основной цепи наряду с силоксановыми звеньями находились бы 1,3,4-оксадиазольные циклы.

Исходными соединениями для синтеза полисилоксан-1,3,4-оксадиазолов служили кремнийорганические полигидразиды



( $n=3,10$ ), полученные нами ранее [7] из 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис-(карбоксиалкил) дисилоксанов и гидразина.