

УДК 541.64:543.422.23

## ИЗУЧЕНИЕ ФОРМЫ СПАДОВ СВОБОДНОЙ ИНДУКЦИИ ЯМР В ПОЛИУРЕТАНАХ

*Назарова И. И., Назаров В. Б., Батурина С. М.*

Показано, что форма спадов свободной индукции в линейных и спищих полиуретанах зависит от состава, структуры и температуры образцов. Предлагается метод обработки спадов свободной индукции для получения количественной информации в том случае, когда они неэкспоненциальные одно- или двухкомпонентные, но с различающимися меньшее чем в 2 раза временами спин-спиновой релаксации  $T_2$  для каждой компоненты. Рассчитаны величины  $T_2$ , времена корреляции и энергии активации молекулярных движений. Энергия активации в значительной степени определяется олигомерной составляющей цепи.

Молекулярное движение, зависящее от температуры, сильно влияет на время спин-спиновой релаксации  $T_2$ . Однако это время строго определено только для затухания поперечной намагниченности или спада свободной индукции, протекающего по экспоненциальному закону. Такие спады обычно наблюдаются для однородных изотропных веществ; форма линии поглощения ЯМР для них лоренцева. Величина  $T_2$  и ширина линии ЯМР в этом случае связаны однозначно соотношением  $T_2 \approx 1/\Delta\omega$  ( $\Delta\omega$  — ширина линии ЯМР на полувысоте). Классическая теория поперечной релаксации выведена для веществ с лоренцевой формой линии поглощения. Теоретически показано, что при низких температурах, когда вещества находятся в так называемом «замороженном» состоянии (для аморфных полимеров — ниже температуры стеклования) и времена корреляции движений  $t_c$  значительно больше  $T_2$ , их спад свободной индукции описывается выражением  $A(t) = A_0 \exp(-1/2\Delta\bar{\omega}^2 t^2)$ , где  $\Delta\bar{\omega}^2$  — второй момент замороженной решетки, что соответствует гауссовой форме линии поглощения ЯМР.

Экспериментально было показано, что как для линейных [1—4], так и для спищих [5—8] полимеров часто наблюдаются спады свободной индукции более сложной формы, что затрудняет обработку полученных данных по спин-спиновой релаксации. Введение среднего  $T_2$  или эффективного  $T_2$  для неэкспоненциальных спадов является упрощенным подходом и может привести в некоторых случаях к значительным ошибкам, так как среднее  $T_2$  сильно зависит от формы спадов свободной индукции. В связи с этим желательно получать информацию о молекулярных движениях в полимерах из формы спадов свободной индукции.

Причины неэкспоненциальности затухания поперечной намагниченности в высокополимерах пытались объяснить многие исследователи. В работе [9] авторы обобщают литературные данные и называют некоторые из причин: наличие ММР в полимере, поступательное движение цепей, их переплетения, наличие структурных неоднородностей (микрофаз), анизотропия сегментального движения, вызванная натяжением цепей за счет зацеплений.

Нами установлено [8], что при изучении аморфных полиуретанов (ПУ) затухание поперечной намагниченности также не всегда бывает экспоненциальным и зависит от состава, структуры и температуры образца.

Спад свободной индукции наблюдали на экране осциллографа в полулогарифмических координатах благодаря использованию логарифмического усилителя. В случае экспоненциального спада свободной индукции наблюдалась прямую линию, а при отклонении от экспоненциального спада — различные отклонения от прямой. Проверку работы логарифмического усилителя и его калибровку осуществляли калиброванными по амплитуде и длительности экспоненциальными электрическими сигналами.

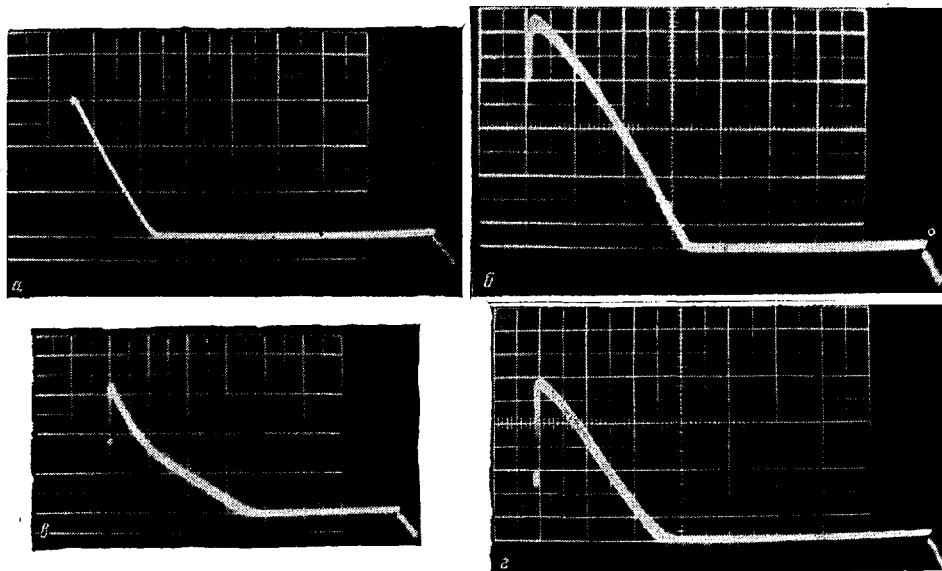


Рис. 1. Формы спадов свободной индукции (координаты полулогарифмические): *а* – экспоненциальная  $A(t)=A_0 \cdot e^{-t/T_2}$ , лоренцева; *б* –  $A(t)=A_0 \cdot e^{-\frac{1}{2}\Delta\omega^2 t^2}$ , гауссоподобная; *в* – двухкомпонентная  $A(t)=A_1 \cdot e^{-t/T_1} + A_2 \cdot e^{-t/T_2''}$ ; *г* – типичная для ПУ при температурах выше 40–50°. Цена одного деления по горизонтальной шкале 0,25 (а, б), 1 (в) и 0,5 мс (г)

В работе качественно были изучены спады свободной индукции олигомеров (олигобутадиендиолов, олигоэфиров), линейных и сшитых ПУ. На рис. 1 показаны снятые с экрана осциллографа спады свободной индукции для различных образцов полимеров. При низких температурах, когда величина  $T_2$  образцов составляла несколько микросекунд, спад был гауссовским, что соответствует стеклообразному состоянию – «замороженной» решетке. С повышением температуры форма спадов свободной индукции изменялась и в некотором температурном интервале становилась обычной экспоненциальной (рис. 1, *а*). Наконец, для линейных и редкосшитых полиуретанов при дальнейшем повышении температуры форма спадов вновь становилась гауссоподобной (рис. 1, *б*). Одной из причин этого может быть анизотропия движений полимерных цепей вследствие существования зацеплений и химических сшивок. Двухкомпонентные спады свободной индукции (рис. 1, *в*) наблюдали для олигобутадиендиолов, содержащих более 30 вес. % звеньев 1,2-присоединения. Для сшитых полиэфируретанов (ПЭУ), полученных либо из сополимера ТГФ и окиси пропилена с сильной дефектностью по функциональности, либо в присутствии больших концентраций разветвляющего агента (7–10 вес. %) [8], при 40–50° наблюдали спад свободной индукции, представленный на рис. 1, *г*. Последние спады были характерны для ПУ и ПЭУ в той области температур, где зависимость  $T_2 = T_2(T)$  начинала выходить на плато, т. е.  $T_2$  переставало зависеть от температуры. В этой области температур значительно уменьшалось межмолекулярное взаимодействие [6] и, по-видимому, создавались условия для разделения сигналов от протонов, различающихся по подвижности (возможно, принадлежащих различным микрофазам). Действительно, в последних случаях образуются ПУ с микронеоднородной структурой, содержащие значительно большие количества золь-фракции, «свободных» цепей [8] или полифункциональных узлов ветвления [10]. Вероятно, форма спадов отражает эту неоднородность.

Количественное разделение спадов свободной индукции не всегда возможно из-за того, что либо времена спин-спиновой релаксации каждой компоненты отличались друг от друга менее чем в 2 раза, либо длительность спадов свободной индукции была более 5 мс и поэтому было возможно искажение формы спадов вследствие неоднородности постоянного маг-

нитного поля в образце. Использование метода спинового эха устраняет неоднородность магнитного поля, но также может искажать форму и изменять длительность спадов свободной индукции [9]. Преодоление трудностей изучения длинных спадов представляет собой общую для этой области исследований методическую задачу.

Исследователи пытались построить модели, объясняющие экспериментально полученные формы спадов свободной индукции для отдельных полимерных систем [2, 3], но большинство современных моделей не позволяет дать описание спадов для различных полимеров в широком температурном интервале.

Нами в случае длинных спадов свободной индукции визуально проводился качественный контроль их формы и отклонения этой формы от экспоненциальной [8]. Для количественных расчетов брали начало спада длительностью до 2 мс, в некоторых случаях проводили его корректировку с учетом искажения за счет неоднородности магнитного поля.

В данной работе предлагается метод обработки спада свободной индукции и получение количественной информации для случая, если спад однокомпонентный неэкспоненциальный и двухкомпонентный, но с мало различающимися  $T_2$ , причем за исходную берется форма спада после логарифмического усилителя. Спад свободной индукции в полулогарифмических координатах интерполируется прямой, характеристики которой рассчитываются по методу наименьших квадратов [11]

$$\ln(A/A_0) = a_0 + a_1(t - \bar{t}),$$

где  $a_0$  и  $a_1$  — коэффициенты;  $\bar{t} = \frac{1}{n} \sum t_i$ , где  $n$  — число точек, взятых на спаде для моментов времени  $t_i$ .

Кроме того, рассчитывали усредненное время спин-спиновой релаксации  $T_2^{\text{расч}}$  как  $T_2^{\text{расч}} = |a_1|^{-1}$ . Введение  $T_2^{\text{расч}}$  позволяет учесть вклад во время спин-спиновой релаксации всех составляющих спада свободной индукции.

В качестве примера ниже приводится такая обработка для трех образцов ПУ: сшитого ПЭУ, полученного из полиоксипропиленгликоля (ППГ) с  $\bar{M}_n = 970$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,01$ , 2,4-толуилидендиизоцианата (ТДИ) и 1,1,1-триметилолпропана (ТМП), плотность спшивания  $1,46 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>; линейного ПЭУ из тех же ППГ и ТДИ, имеющего  $\bar{M}_n = 1,6 \cdot 10^4$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3,03$ , и линейного ПУ из олигобутадиендиола ( $\bar{M}_n = 3,3 \cdot 10^3$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,03$ ) и ТДИ  $\bar{M}_n = 2,1 \cdot 10^4$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3,4$ .

На рис. 2 показаны экспериментальные (точки) и расчетные (прямые) спады свободной индукции для первых двух полимеров. Из расчетных спадов по  $T_2^{\text{расч}}$  оценены времена корреляции молекулярных движений  $\tau_c$  по формуле

$$\tau_c = \frac{1}{T_2^{\text{расч}} \cdot \Delta \tilde{\omega}^2}, \quad (1)$$

где  $\Delta \tilde{\omega}^2$  — второй момент «замороженной» решетки, определяемый из соотношения

$$1/2\Delta \tilde{\omega}^2 \cdot T_{2R}^2 = 1$$

$T_{2R}$  — время, за которое амплитуда спада уменьшается в  $e$  раз при температурах ниже температуры стеклования.

Выражение (1) можно представить в виде

$$\tau_c = \frac{T_{2R}^2}{2T_2^{\text{расч}}}$$

Для расчета  $\tau_c$  по формуле (1) значение  $\Delta \tilde{\omega}^2$  можно определить из спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , полученных при низких температурах. Такие спектры для исследованных ПУ были зарегистрированы<sup>1</sup> на модифицированном

<sup>1</sup> Эта работа была выполнена В. В. Островским, за что авторы выражают ему искреннюю благодарность.

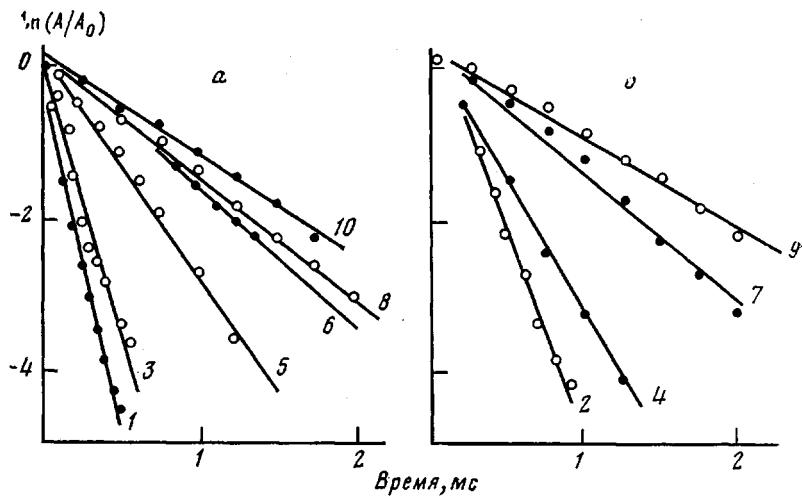


Рис. 2

Рис. 2. Спады свободной индукции в спицтом ПЭУ (плотность спиления  $1,46 \cdot 10^{-4}$  моль/см $^3$ ) на основе ППГ, ТДИ и ТМП (а) и в линейном ПЭУ ( $M_n=16\ 100$ ,  $M_w/M_n=3,03$ ) на основе ППГ и ТДИ (б) при температуре 6 (1), 13 (2), 16 (3), 21 (4), 28 (5), 41 (6), 43 (7), 50 (8), 60 (9) и 69° (10)

Рис. 3. Температурные зависимости времени корреляции для спицтого ПЭУ (1), линейного ПЭУ на основе ППГ (2) и линейного ПУ на основе олигобутадиендиола (3)

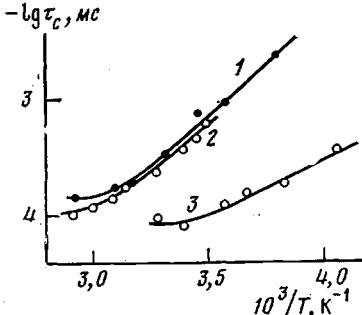


Рис. 3

радиоспектрометре широких линий РЯ-2301 с автодинным датчиком сигналов при  $-120^\circ$ .

Величины  $T_{2R}$ , определенные из спадов свободной индукции для этих образцов, составляли  $\sim 15$  мкс. Значения  $\Delta\omega^2$ , рассчитанные по спектрам равны  $9,09 \cdot 10^9$ ,  $8,44 \cdot 10^9$  и  $1,06 \cdot 10^{10}$  с $^{-2}$  для перечисленных выше образцов соответственно. Вычисленные по  $\Delta\omega^2$  значения  $T_{2R}$  ПУ составляли 14,83, 15,39 и 13,75 мкс. Таким образом, величины  $T_{2R}$ , полученные различными методами хорошо согласуются друг с другом.

Параметры спадов свободной индукции при различных температурах  $a_0$  и  $a_1$ , рассчитанные  $T_2$  и  $\tau_c$  приведены в таблице. На рис. 3 представлены температурные зависимости времен корреляции для этих образцов. Видно, что для всех трех образцов в некотором температурном интервале есть прямолинейный участок кривых в координатах  $\lg \tau_c - 1/T$ . Кажущиеся энергии активации молекулярных движений, рассчитанные по наклону этих участков, составляют 45,2 (образцы 1 и 2), 14,9 кДж/моль (образец 3). Совпадение энергий активации для образцов 1 и 2 связано, вероятно, с тем, что оба ПУ получены из ППГ и ТДИ. Введение редких спивок путем добавления в реакционную смесь разветвляющего агента ТМП слабо влияет на энергию активации, хотя, как видно из таблицы и рис. 3, времена корреляции в изученном температурном интервале для линейного полимера несколько меньше, чем для спицтого ПЭУ. Времена корреляции молекулярных движений для ПУ из олигобутадиендиола (образец 3) меньше на порядок, а энергия активации для него меньше в 3 раза, чем у первых двух ПЭУ. Это доказывает, что наличие в олигомерной цепи гетероатома оказывает сильное влияние на межмолекулярное взаимодействие и способствует образованию более прочной сетки физических связей, в данном слу-

**Интерполяционные параметры  $a_0$  и  $a_1$  экспериментально наблюдаемых спадов свободной индукции в ПУ и вычисленные значения  $T_2$  и  $\tau_c$**

$T^\circ$	$a_0$	$a_1$	$n$	$\bar{t}$ , мс	$T_2^{\text{расч}}$ , мс	$\tau_c \cdot 10^3$ , мс
<b>Шитый ПУ на основе ППГ, ТМП и ТДИ</b>						
-10	-2,44	-29,80	12	0,08	0,05	3,35
6	-2,43	-9,40	11	0,25	0,11	1,06
16	-1,92	-7,17	12	0,27	0,14	0,81
28	-1,83	-3,01	12	0,69	0,33	0,34
41	-1,04	-1,79	12	0,69	0,56	0,20
50	-1,48	-1,63	9	1,00	0,61	0,18
69	-1,23	-1,35	9	1,00	0,83	0,15
<b>Линейный ПУ на основе ППГ и ТДИ</b>						
13	-2,19	-5,37	9	0,50	0,19	0,60
16	-1,97	-4,16	7	0,50	0,24	0,47
21	-2,00	-3,29	6	0,60	0,30	0,37
32	-1,92	-2,18	17	1,00	0,46	0,25
43	-1,46	-1,67	9	0,50	0,60	0,19
51	-1,10	-1,30	9	1,00	0,77	0,15
60	-1,01	-1,15	9	1,00	0,87	0,13
69	-0,77	-0,95	9	1,00	1,05	0,11
<b>Линейный ПУ на основе олигобутандиола и ТДИ</b>						
-28	-1,69	-3,40	9	0,50	0,29	0,38
-12	-1,68	-1,78	9	1,00	0,56	0,20
-2	-1,21	-1,42	10	0,93	0,70	0,16
6	-1,03	-1,12	9	1,00	0,90	0,12
21	-0,62	-0,80	10	0,93	1,26	0,09
31	-0,74	-0,89	10	0,93	1,13	0,11

чае водородных, вследствие чего резко снижается интенсивность молекулярного движения. Природа олигомерной цепи в значительной степени определяет молекулярную подвижность ПУ.

На этом же рисунке показано, что с повышением температуры снижается скорость уменьшения времен корреляции. На кривых 1 и 3 хорошо видны перегибы. Такое отклонение температурной зависимости времени корреляции от закона Аррениуса можно объяснить следующим образом. С повышением температуры образцов среднее время корреляции молекулярного движения продолжает уменьшаться. В некотором температурном интервале, зависящем от состава образца, движение определяется одним типом движений — сегментальным движением основной цепи. При дальнейшем повышении температуры «размежевывается» движение более крупных кинетических единиц, состоящих, возможно, из нескольких сегментов или из участков цепей, содержащих зацепления, и соответственно характеризующихся большими временами корреляции. Если среднее время корреляции движения  $\tau_c$  условно записать в виде

$$\tau_c = p_1 \tau_1 + p_2 \tau_2,$$

где  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  — доли и времена корреляции быстрых и медленных сегментов соответственно, то при условии  $p_2 \ll p_1$  движение будет определяться одним быстрым сегментальным движением, и зависимость  $\lg \tau_c$  от температуры будет аррениусовой. Когда величины  $p_1$  и  $p_2$  соизмеримы, результатирующее время определяется двумя типами движений: быстрыми и медленными. Поскольку медленное движение вносит свой вклад в  $\tau_c$ , последнее будет медленнее уменьшаться с повышением температуры, вследствие этого и наблюдается перегиб на кривой  $\lg \tau_c - 1/T$ .

Таким образом, состав, структура и температура ПУ в сильной степени определяют форму спада свободной индукции. Анализ формы спада позволяет показать, что в изученных ПУ существуют «микрофазы» с различной молекулярной подвижностью, что приводит к появлению двухкомпонентных спадов свободной индукции.

Авторы выражают благодарность Г. А. Горбушиной, В. В. Комратовой и В. А. Григорьевой за предоставленные образцы ПУ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Assink R. A. J. Polimer Sci. Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 1, p. 59.
2. Григорьев В. П., Маклаков А. И., Скирда В. Д. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 281.
3. Федотов В. Д., Чернов В. М., Хазанович Т. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 919.
4. Lenk R. Physica, 1972, v. 60, № 1, p. 159.
5. Федотов В. Д., Чернов В. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 216.
6. Федотов В. Д., Чернов В. М., Вольфсон С. И. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 9, с. 679.
7. Nazarova I. I., Ol'khov Ya. A., Baturin S. M. In: Magnetic Resonance and Related Phenomena/Ed. Kundla E., Lippmaa E., Saluveere T. Berlin - Heidelberg - New York: Springer - Verlag, 1979, p. 515.
8. Назарова И. И., Ольхов Ю. А., Батурина С. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 391.
9. Федотов В. Д., Чернов В. М. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 4, с. 891.
10. Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 150.
11. Гутер В. С., Овчинский Б. В. Элементы численного анализа и математической обработки результатов опыта. М.: Физматгиз, 1962.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
11.V.1981

## STUDY OF THE SHAPE OF DECAYS OF NMR FREE INDUCTION IN POLYURETHANES

Nazarova I. I., Nazarov V. B., Baturin S. M.

### Summary

The dependence of the shape of decays of free induction in linear and crosslinked polyurethanes on their composition, structure and temperature of samples is shown. The method of the treatment of decays of free induction and obtaining of the quantitative information is proposed for the case when they are non-exponential one-component or two-component ones with times of spin-spin relaxation  $T_2$  of components differing lesser than two-fold.  $T_2$ , correlation times and activation energies of molecular motions are calculated. The activation energies of polyurethanes are shown to depend essentially on the oligomer part of the chain.