

УДК 541.64:543.422.23

## ФОРМА ЛИНИИ ПМР В СПИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЯХ

*Лифшиц М. И., Комаров Е. В.*

Рассчитана форма линии ПМР в спитых полимерных гелях с помощью модели свободносочлененной цепи с фиксированными концами. Для изолированных пар спинов, жестко прикрепленных к основной цепи, получено соотношение, связывающее молекулярные свойства полимерной сетки и параметры ПМР. Результаты теории согласуются с экспериментом и объясняют необычную форму линии ПМР в спитых полимерах.

Известно, что при химическом спивании полимеров происходят сильные изменения параметров ЯМР по сравнению с соответствующими параметрами для неспитых полимеров. Так, спивание приводит к резкому уменьшению времени протонной спин-спиновой релаксации [1] и соответственно к уширению линий ПМР, к слабой зависимости этих параметров от температуры в области высоких температур и к их сильной зависимости от содержания спивающего агента [2–4].

Помимо перечисленных особенностей ЯМР-спектров спитых полимеров существует еще одна, обнаруженная Доскочиловой [3, 4]: линия ПМР сплобоспитых набухших в растворителе полимерных гелей имеет необычную форму — острую узкую вершину и широкие края порядка тысяч герц.

Первая попытка объяснить такую форму линии в спитых полимерах предпринята в работе [3]. Однако связи между параметрами полимерной сетки и формой линий ПМР получено не было. Цель нашей работы — установить, в какой зависимости находятся молекулярные параметры системы (степень спивания сетки, термодинамическая жесткость макромолекул, нерегулярность сеточной структуры), форма и ширина линии ПМР. Для этого нами на основе существующих теорий формы линии ЯМР [5] и моделей полимерных сеток [2, 6] проведен расчет формы линии ПМР для полимерной сетки.

**Форма линий для регулярной сетки.** Расчет формы линии в аморфных твердых телах [5] возможен лишь в простейших случаях, например, когда имеются изолированные пары спинов. Каждый протон создает в точке расположения другого дополнительное поле  $h$

$$h = \pm \frac{3}{2} \mu r^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (1)$$

где  $\mu$  — проекция магнитного момента протона,  $r$  — длина межъядерного вектора,  $\theta$  — угол между направлением внешнего постоянного магнитного поля и межъядерным вектором.

Для пары неподвижных спинов при изотропном распределении направлений межъядерных векторов по образцу форма линии определяется выражением [5]

$$g(h) = (4\sqrt{3}a)^{-1} \left( 1 \pm \frac{h}{a} \right)^{-1/2} \quad (2)$$

Здесь  $a = \frac{3}{2} \mu r^{-3}$ ; знак + при  $-a < h < 2a$ , знак — при  $-2a < h < a$ . Уравнение (2) описывает дублет с расстоянием между его компонентами, равным  $2a$ .

Рассмотрим такую же пару спинов, жестко связанных с полимерной цепочкой. Цепочка включена своими концами в полимерную сетку. Можно считать, что в шкале времен ЯМР концы цепочки неподвижны [2]. Без разрыва узлов сетки цепочка не может принять всех направлений в пространстве. В этом случае возможны лишь мелкомасштабные анизотропные движения (ось анизотропии — вектор, соединяющий концы цепочки, т. е. узлы сетки), которые не усредняют диполь-дипольные взаимодействия до нуля. Времена корреляции анизотропного мелкомасштабного сегментального движения в спиральных набухших в растворителе полимерных системах при комнатных температурах, как правило, значительно меньше характерных времен ЯМР [2], поэтому спин будет чувствовать лишь эффективное поле соседа, усредненное по этому движению. Запишем эффективное поле  $h$  в виде

$$h = \pm a \sqrt{3 \cos^2 \theta - 1}, \quad (3)$$

где усреднение проводится по мелкомасштабному движению.

Для свободносочлененной полимерной цепочки из  $z$  статистических сегментов с расстоянием между фиксированными концами цепи, равным среднеквадратичному [6], можно получить [2]

$$\begin{aligned} \overline{3 \cos^2 \theta - 1} &= \frac{1}{2} \overline{(3 \cos^2 \gamma - 1)} (\overline{3 \cos^2 \theta' - 1}) = \\ &= \frac{3}{5} z^{-1} (3 \cos^2 \theta' - 1), \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\gamma$  — угол между межпротонным вектором и вектором  $R$ , соединяющим концы цепочки;  $\theta'$  — угол между направлением внешнего поля и  $R$ . Это приводит к следующему выражению для эффективного поля:

$$h = \pm \frac{3}{5} az^{-1} (3 \cos^2 \theta' - 1) \quad (5)$$

Таким образом, форма линии зависит от распределения угла  $\theta'$ . В статистической сетке все направления междуузлового вектора  $R$  равновероятны.

В этом случае

$$g(h) = -\frac{1}{2} \frac{d \cos \theta'}{dh} = (4\sqrt{3} a' z^{-1})^{-1} \left( 1 \pm \frac{h}{a' z^{-1}} \right)^{-1/2} \quad (6)$$

Здесь знак + имеет место при  $-a' z^{-1} < h < 2a' z^{-1}$  и знак — при  $-2a' z^{-1} < h < a' z^{-1}$ ;  $a' = \frac{3}{5} a$ .

Сопоставление выражений (5) и (6) с формулами (1) и (2) показывает, что для изолированной пары ядер анизотропное мелкомасштабное движение полимерной цепочки с фиксированными концами не приводит к изменению формы линии. Эффект анизотропного вращения заключается лишь в сужении расстояния между компонентами дублета в  $\frac{5}{3} z$  раза.

В реальных системах изолированные пары спинов, как правило, не встречаются. Более слабое взаимодействие со спинами, внешними по отношению к данной паре, учитывают, предполагая, что каждая индивидуальная линия спектра уширена. Функция Гаусса служит неплохим приближением при описании дипольного уширения [5]. Если вклад во второй момент линии от взаимодействия протона со всеми неблизкайшими протонами имеет такой же порядок величины, что и вклад от ближайшего соседа, то компоненты дублета сливаются и могут образовывать единую колоколообразную кривую с вершиной более плоской, чем вершина гауссианы [5]. Ширина такой линии по порядку величины соответствует расстоянию между компонентами дублета  $\Delta H$ , в данном случае

$$\Delta H = 2a' z^{-1} \quad (7)$$

Итак, если считать, что ширина индивидуальной линии того же порядка, что и величина дублетного расщепления, то форму индивидуальной линии  $P(h-h_0)$  можно представить выражением

$$P(h-h_0) = \frac{1}{ka'z^{-1}\sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{h-h_0}{ka'z^{-1}}\right)^2\right], \quad (8)$$

где  $k$  — множитель порядка единицы (для простоты будем считать  $k=1$ ).

Ненормированная функция формы линии с учетом уширения от неближайших ядер приобретает вид

$$\begin{aligned} G(h) = & z^2 \left\{ \int_{-a'z^{-1}}^{2az^{-1}} \left(1 + \frac{h_0}{a'z^{-1}}\right)^{-1/2} \exp\left[-\left(\frac{h-h_0}{a'z^{-1}}\right)^2\right] dh_0 + \right. \\ & \left. + \int_{-2a'z^{-1}}^{a'z^{-1}} \left(1 - \frac{h_0}{a'z^{-1}}\right)^{-1/2} \exp\left[-\left(\frac{h-h_0}{a'z^{-1}}\right)^2\right] dh_0 \right\} \end{aligned} \quad (9)$$

Таким образом, для регулярной сетки (длина  $z$  всех цепочек одинакова по образцу) для относительно изолированных пар спинов может наблюдаться либо широкий дублет (формула (6)) с расстоянием между компонентами дублета  $\Delta H = 2a'z^{-1}$ , либо колоколообразная кривая с плоской вершиной (формула (9)) шириной порядка  $\Delta H$ .

**Форма линии для нерегулярной сетки.** Следующий фактор, который необходимо учесть для описания формы линии в сплошных полимерах, — это нерегулярность полимерной сетки. Здесь необходимо принять во внимание не только распределение цепочек, соединяющих узлы сетки, по длинам, но также и возможность появления таких цепочек, которые входят в сетку лишь одним концом. Рассмотрим полимерную цепочку, соединяющую узлы сетки. Началом ее будем считать первое мономерное звено после узла, а концом — молекулу другого (второго) узла. Обозначим мольную долю спшивателя в такой цепочке  $n$ . Тогда  $n=0$  означает, что цепочка входит в сетку лишь одним концом; второй конец свободный. Количество статистических сегментов в цепочке, соединяющей узлы сетки, можно представить в виде [2]

$$z=1/ns, \quad (10)$$

где  $s$  — количество мономеров в одном сегменте, т. е.  $s$  — параметр термодинамической жесткости полимера. Прежде чем подставить формулу (10) в выражения (4)–(9) выясним, можно ли применять соотношение (10) при  $n=0$ . В соответствии с формулой (10) при  $n=0$   $z=\infty$ . Следовательно, подстановка выражения (10) в уравнения (4)–(9) будет означать принятие допущения о том, что усреднение дипольных взаимодействий при  $n=0$  происходит аналогично усреднению при бесконечно длинной цепочке, соединяющей два узла сетки ( $z=\infty$ ). Это в соответствии с выражениями (4)–(7) означает, что при  $n=0$  дипольные взаимодействия могут полностью усредняться движением и дипольная ширина линии может стремиться к нулю. Действительно, если цепочка входит в сетку лишь одним концом, то она, в принципе, может принимать все направления в пространстве, и дипольные взаимодействия могут эффективно усредняться до нуля. Поэтому формулу (10) можно подставить в выражения (4)–(9) и использовать полученные формулы и при  $n=0$ .

Для значений  $n=0$  и близких к нулю необходимо принять во внимание также следующее обстоятельство. Формула (4) и, следовательно, (5)–(9) получены в предположении, что все дипольные взаимодействия, которые могут быть усреднены движением, действительно усреднены при данной температуре. Однако для длинных цепей, соединяющих узлы сетки ( $n<10^{-3}$ ), и при температурах 20–100° это предположение может не выполняться [2]. Возможность невыполнения этого предположения особенно отчетливо видна для  $n=0$ . Здесь, как отмечено выше, в результате движения дипольная ширина линий может уменьшаться до нуля.

В то же время известно, что для концентрированных растворов гибких карбоцепных несшитых полимеров при  $20\text{--}100^\circ$  дипольная ширина линии может составлять 10 Гц и более [2-4]. Чтобы учесть неполное усреднение той части дипольных взаимодействий, которые усредняются движением, можно изменить выражение для множителя  $A = \frac{1}{2} \left( \frac{3 \cos^2 \gamma - 1}{2} \right)$  в формуле (4) следующим образом:

$$A = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \gamma - 1) = \frac{3}{5} z^{-1} + b, \quad (11)$$

где  $\frac{3}{5} z^{-1}$  (так же как и в выражении (4)) — неусредняемая движением

часть величины  $A$ ;  $b$  — усредняемая в принципе, но не усредненная при данных экспериментальных условиях (температуре) часть  $A$ . Отсюда по аналогии с формулами (5)–(7) получаем величину поля между компонентами дублета

$$\Delta H = 2a'z^{-1} + 2ab$$

Обозначим  $ab = \delta H$ , тогда

$$\Delta H = 2a'z^{-1} + 2\delta H \quad (12)$$

Отсюда следует, что  $\delta H$  — величина порядка ширины линии при  $z=\infty$  ( $n=0$ ), т. е. порядка ширины линии для входящей в сетку только одним концом макромолекулы. Если считать, что несшитый полимер и припишитый к сетке только одним концом имеют близкие значения ширины линии, то для указанных выше систем  $\delta H \sim 10$  Гц. Для достаточно густой сетки ( $z < 10^3$ ,  $n > 10^{-4}$ ) величинами  $\delta H$  в формуле (12) и  $b$  в соотношении (11) можно пренебречь по сравнению с  $a'z^{-1}$  и  $\frac{3}{5}z^{-1}$  соответственно.

При  $n < 10^{-4}$  величина  $\delta H$  становится сравнимой с  $a'z^{-1}$  ( $b$  сравнима с  $\frac{3}{5}z^{-1}$ ) и выражения (11) и (12) необходимо использовать вместо формул (4) и (7).

Будем считать, что распределение  $n$  в образце нормальное, т. е. ненормированная функция распределения

$$f(n) = \exp \left[ - \left( \frac{n-n_0}{\Delta n} \right)^2 \right], \quad (13)$$

где  $n_0$  — центр распределения,  $(\Delta n)^2$  — дисперсия.

Выражение для формы линии для нерегулярной сетки имеет вид

$$F(h) = \int_0^1 f(n) G(h, n) dn \quad (14)$$

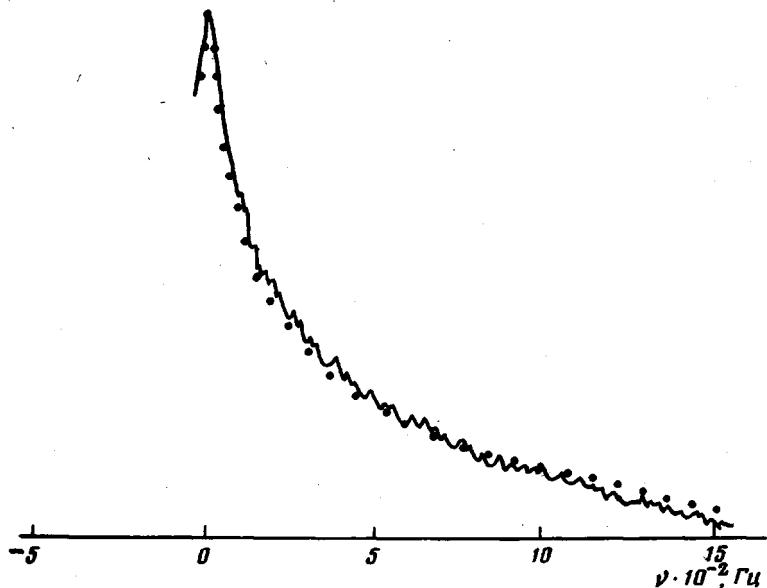
Используя соотношение (10) и модифицированное в соответствии с формулой (11) выражение (9) и вводя замену  $x = 1 + \frac{h_0}{a'z^{-1}}$ , получим функцию формы линии

$$F(h) = \int_0^1 (n+\beta)^{-1} \exp \left\{ - \left( \frac{n-n_0}{\Delta n} \right)^2 \right\} dn \int_0^3 \varphi(h, n, x) dx \quad (15)$$

$$\varphi(h, n, x) = x^{-h} \left\{ \exp \left[ - \left( x-1 + \frac{h}{a's(n+\beta)} \right)^2 \right] + \right.$$

$$\left. + \exp \left[ - \left( x-1 - \frac{h}{a's(n+\beta)} \right)^2 \right] \right\}$$

$$\beta = \delta H (a's)^{-1}$$



Сопоставление правой ветви экспериментальной линии поглощения (кривая) с результатами расчета по уравнению (15) (точки)

Если  $\beta=0$ , то при  $h=0$ ,  $F(h)$  стремится к бесконечности по логарифмическому закону. Для реальных систем  $\beta$  не равно нулю, а есть малая по сравнению с единицей величина ( $10^{-5}$ ). Поэтому при  $h=0$  должен наблюдаться лишь резкий максимум.

**Сопоставление с экспериментом и обсуждение.** Для экспериментальной проверки полученных выражений для формы линии требуется полимер с относительно изолированными протонными парами, жестко связанными с основной цепью. В частности, могут быть выбраны сигналы ПМР метиленовой группы основной цепи сшитого полимера, так как взаимодействие между протонами одной метиленовой пары много больше, чем взаимодействие между протонами разных метиленовых пар.

Для сопоставления с теорией исследовали форму линии поглощения метиленовой группы ПС, сшитого дивинилбензолом при содержании последнего 2 мол. % ( $n=0,02$ ). Полная характеристика образца приведена в работе [2]. Сшитый полимер наблюдал в  $CCl_4$  до равновесия. Гель для гомогенизации выдерживали в течение не менее 24 ч при  $60^\circ$ .

На рисунке представлена правая ветвь (левая испытывает наложение от сигнала метинового протона) экспериментальной линии поглощения на частоте протонного резонанса 80 МГц. Экспериментальная кривая для метиленовой группы сшитого ПС обнаруживает черты, характерные и для других линий ПМР слабосшитых полимерных гелей [3, 4]: узкую вершину и широкие края.

Если сетка является регулярной, то форма линии ПМР для нее должна описываться уравнением (6) или (с учетом уширения от неближайших соседей) (9). Это соответствует дублету с расстоянием между компонентами дублета  $\Delta H=2a'ns$  или (в случае сильного уширения от nearest- соседей) колоколообразной кривой с вершиной более плоской, чем вершина гауссианы, и шириной на полувысоте порядка  $\Delta H=2a'ns$ . Для метиленовых протонов  $2a=7,5$  Э [7], значение  $s$  для ПС равно восьми [8]. Ожидаемое значение  $\Delta H=0,7$  Э, или в единицах частоты  $\Delta\nu=3000$  Гц. Экспериментальная кривая не похожа ни на дублет, ни на кривую с плоской вершиной, а, наоборот, представляет собой линию с острой вершиной. Кроме того, ширина экспериментальной линии (на полувысоте) меньше 300 Гц, что почти на порядок меньше ожидаемой для регулярной сетки при степени сшивания 2 мол. %. Следовательно, необычную форму линии для слабосшитых полимеров не удается объяснить наличием регулярной сеточной структуры.

Если считать, что сетка имеет нерегулярный характер, то в соответствии с уравнением (15) следует ожидать острый максимум при  $h=0$ . Это соответствует экспериментальной кривой. Острая вершина может появляться за счет наиболее слабосшитых областей образца и главным образом за счет таких цепочек, которые входят в сетку лишь одним концом.

Наконец, сопоставим экспериментальную и рассчитанную по уравнению (15) линии. Для расчета будем использовать обсуждавшиеся выше значения параметров:  $n=0,02$ ,  $s=8$ ,  $2a=7,5$  Э,  $\beta=10^{-5}$  (значение  $\Delta n$  принято равным 0,01). Результаты расчета (точки на рисунке) хорошо согласуются с экспериментом в отношении формы кривой и ширины линии.

Попытка описать экспериментальную кривую суммой двух сигналов, задаваемых формулами (12) и (9), отвечающих соответственно вкладу от свободных концов и цепочек регулярной сетки и взятых с различным весом, к успеху не привела. Для описания экспериментальной кривой необходимо широкое распределение цепочек по длинам типа заданного выражением (13).

Для решения обратной задачи о нахождении деталей строения сетки (в частности, функции распределения цепочек по длинам), по-видимому, недостаточно использовать уравнение (15), поскольку при выводе его был сделан ряд упрощающих предложений. Так, не учтен вклад цепей, не включенных в сетку; вклад свободных концов учитывается лишь усредненным образом с помощью выражения (12).

В заключение отметим, что независимо от того, насколько успешно метод ЯМР может быть применен для определения деталей сеточного строения, представленные результаты свидетельствуют о связи необычной формы линии ЯМР в спищих полимерах с нерегулярностью строения полимерной сетки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Готлиб Ю. Я., Кузнецова Н. Н., Лифшиц М. И., Папукова К. П., Шевелев В. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 11, с. 796.
2. Готлиб Ю. Я., Лифшиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Баланина И. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2299.
3. Doskočilova D., Schneider B., Jokes I. J. Magn. Res., 1978, v. 29, p. 79.
4. Doskočilova D., Schneider B. In: Proc. Prague Meetings on Macromolecules, Prague, 1981, p. L3-1.
5. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, гл. VII.
6. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971, с. 24, 423.
7. Слоним И. Я., Любимов А. Н. ЯМР в полимерах. М.: Химия, 1966, с. 152.
8. Brandrup J., Immergut H. Polymer Handbook. N. Y.: Wiley, 1966.

Всесоюзный научно-исследовательский  
технологический институт  
антибиотиков и ферментов  
медицинского назначения

Поступила в редакцию  
12.IX.1982

#### SHAPE OF PMR LINE IN CROSSLINKED POLYMERIC GELS

*Lifshits M. I., Komarov Ye. V.*

Summary

The shape of the PMR line in crosslinked polymeric gels has been calculated for the model of freely jointed chain with fixed ends. For isolated pairs of spins strictly bound to the main chain the relation between molecular properties of polymeric network and PMR parameters is derived. The theoretical results are in agreement with experiment and explain the unusual shape of the PMR line in crosslinked polymers.