

5. Woessner D. E. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, № 11, p. 2783.
6. Woessner D. E. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, № 4, p. 1217.
7. Resing H. A. Advances Molec. Relaxation Proc., 1967–1968, v. 1, p. 109.
8. Азанчеев Н. М., Маклаков А. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2628.
9. Michel D., Pfeifer H. Z. Naturforsch. a, 1965, B 20, S. 220.

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

Поступила в редакцию
14.IX.1983

УДК 541.64:543.422.23

О ФОРМЕ СПАДА СВОБОДНОЙ ИНДУКЦИИ ЯМР В ПОЛИМЕРАХ

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

В последнее время внимание исследователей привлекают так называемые «гауссоподобные» формы спадов свободной индукции (ССИ), наблюдаемые для полимеров при температурах значительно выше температуры стеклования [1, 2]. Поскольку такие спады свойственны твердому телу или «замороженному» полимеру, объясняют эту «гауссовость» в высокотемпературном интервале проявлением «твёрдотельных эффектов» в полимерах [3]. Суть этого подхода заключается в том, что при некоторых температурах выше T_c начинает проявляться анизотропия движений в полимерах, которая может быть связана с присутствием в системах либо химической сетки, либо узлов физической сетки. Такое рассмотрение оправдано для спищих систем и линейных полимеров, вязкости которых при комнатной температуре и выше велики, а стеклообразный переход наблюдается в широком температурном интервале.

Мы рассмотрим ССИ для олигомерных систем, которые при комнатных температурах представляют собой вязкотекучие или вязкие жидкости с достаточно развитым молекулярным движением и, следовательно, с T_2 , достигающим нескольких миллисекунд.

Гауссоподобные выпуклые формы ССИ наблюдались для олигобутадиендиолов и линейных полиуретанов, полученных на их основе, при температурах, когда длительности ССИ составили пять и более миллисекунд, т. е. когда времена спин-спиновой релаксации были больше 1,5 мс.

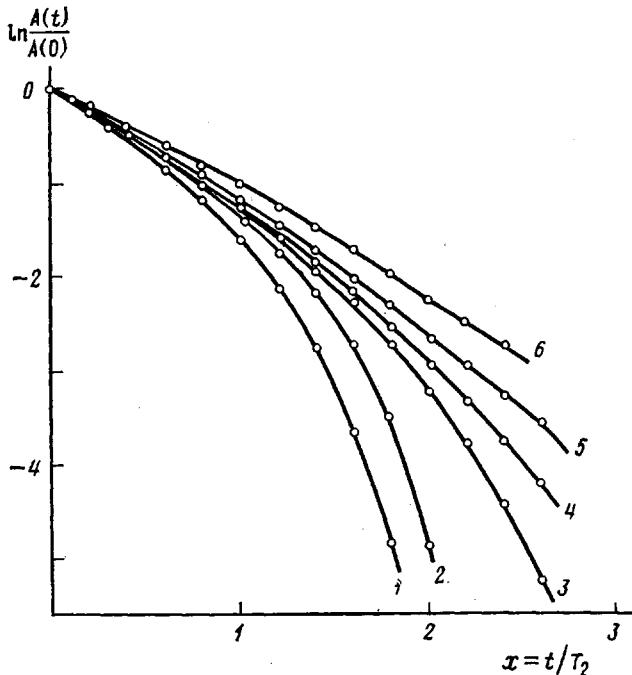
Рассмотрим, как меняется вязкость линейного полимера и форма ССИ с повышением температуры, начиная от T_c . В стеклообразном состоянии полимер имеет гауссовскую форму ССИ, с ростом температуры переход из стеклообразного в вязкотекучее состояние сопровождается изменением ССИ. Если предположить, что при некоторой температуре вязкость полимера уменьшается настолько, что движение в нем в значительной степени усредняет диполь-дипольное взаимодействие, ССИ такой системы должен представлять собой интерферограмму, которая состоит из суммы экспонент, заполненных различными (из-за химических сдвигов и спин-спиновых взаимодействий) частотами. Понятно, что в последнем случае следует разделять спин-спиновую релаксацию отдельных групп атомов и определять для каждой группы свое время T_2 . Спектр ЯМР высокого разрешения такого полимера должен состоять из отдельных резонансных линий.

При таких температурах, когда в спектре ЯМР происходит переход от одной широкой линии к двум или более линиям (частично разрешенным), форма ССИ может приобрести гауссоподобный характер. Действительно, если существуют две группы протонов, каждая из которых имеет свою

резонансную частоту из-за существования химического сдвига, то ССИ можно представить в виде

$$A(t) = (A_1 \sin \omega_1 t + A_2 \sin \omega_2 t) e^{-t/T_2} \quad (1)$$

Мы предполагаем для упрощения, что времена спин-спиновой релаксации этих групп одинаковы и равны T_2 . Величина $\omega_2 - \omega_1 = \Delta\omega - \omega_0 \tau_{1,2} \cdot 10^{-6}$, где $\omega_0 = \omega_1$ — круговая резонансная частота ЯМР спектрометра ($\omega_0 = 2\pi f_0$), $\tau_{1,2}$ — химический сдвиг между группами протонов, выраженный



Начальные участки ССИ при следующих значениях параметров α и β соответственно: 1 — 1 и 1,5; 2 — 2 и 1; 3 — 1 и 1; 4 — 0,75 и 1; 5 — 0,5 и 1; 6 — 1 и 0,5

ный в миллионных долях. При синхронном детектировании перемножаются $A(t)$ и опорный сигнал $\sin(\omega_0 t + \phi)$.

Если $\phi=0$, то

$$\begin{aligned} A_{\text{дет}}(t) &= e^{-t/T_2} A_1 \sin^2 \omega_0 t + A_2 \sin \omega_0 t \sin (\omega_0 + \Delta\omega) t e^{-t/T_2} = \\ &= e^{-t/T_2} A_1 (1 - \cos^2 \omega_0 t) + \frac{1}{2} A_2 e^{-t/T_2} [-\cos(2\omega_0 t + \Delta\omega t) + \cos \Delta\omega t] = \\ &= e^{-t/T_2} A_1 (1 - \frac{1}{2} \cos 2\omega_0 t) + \frac{1}{2} A_2 e^{-t/T_2} \cos \Delta\omega t - \\ &\quad - \frac{1}{2} A_2 e^{-t/T_2} \cos(2\omega_0 t + \Delta\omega t). \end{aligned}$$

После низкочастотного фильтра

$$A(t) = \frac{1}{2} A_1 e^{-t/T_2} (A_1 + A_2 \cos \Delta\omega t) = \frac{1}{2} A_1 [e^{-t/T_2} (1 + \alpha \cos \beta x)],$$

где $A_2/A_1 = \alpha$; $\Delta\omega T_2 = \beta$; $\Delta\omega t = \beta x$.

При $t=0$

$$A(0) = \frac{1}{2} A_1 (1 + \alpha), \quad \frac{A(t)}{A(0)} = \frac{e^{-x} (1 + \alpha \cos \beta x)}{1 + \alpha}$$

Таким образом, после синхронного детектора, фильтра и логарифмического усилителя сигнал, выраженный формулой (1), превратится в

$$\ln \frac{A(t)}{A(0)} = -x + \ln \left(\frac{1 + \alpha \cos \beta x}{1 + \alpha} \right) \quad (2)$$

Из формулы (2) видно, что нелинейность ССИ в полулогарифмических координатах обусловлена вторым слагаемым уравнения.

На рисунке представлены теоретические кривые таких ССИ для различных параметров β и α . При значениях $\beta < 0,5$, отклонение формы ССИ от экспоненциальной незначительное, а при больших значениях β ($\beta > 3$) в ССИ проявляются биения. Гауссовоподобность ССИ наиболее четко проявляется при $\beta \sim 1$.

Из изложенного выше следует, что неэкспоненциальные ССИ, имеющие в полулогарифмических координатах выпуклую гауссоподобную форму, могут наблюдаться для полимеров при повышенных температурах в тех случаях, когда в спектре ЯМР этих полимеров появляются разрешенные линии. Значения T_2 , определяемые в этом случае, не имеют физического смысла и не могут быть использованы для количественной характеристики молекулярного движения. Следует отметить также, что для ЯМР-релаксометров с разными резонансными частотами ω_0 форма ССИ одного и того же полимера может быть различной, поскольку будут различаться значения β .

ЛИТЕРАТУРА

1. Федотов В. Д., Чернов В. М., Вольфсон С. И. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 9, с. 679.
2. Назарова И. И., Назаров В. Б., Батурина С. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1724.
3. Федотов В. Д., Чернов В. М. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 4, с. 891.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
26.IX.1983

УДК 541.64:536.468

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО АНТИПИРЕНА НА ГОРЮЧЕСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА

Филиппов А. А., Союзов Ф. Т., Джалилов А. Т.,
Халтуринский Н. А., Берлин А. Л. А. Л.

Известно много типов антипиренов, которые эффективно понижают горючесть полиолефинов. Однако часто ценным комплексом свойств (хорошая пластификация, сохранение физико-механических свойств, слабая миграция) обладают полимеры, содержащие в качестве антипиренов высокомолекулярные соединения, имеющие в своем составе атомы галогена, фосфора и азота [1, 2]. Такие антипиренены наиболее часто применяют в присутствии синергиста — окиси сурьмы Sb_2O_3 [3]. Поэтому определенный интерес представляют исследования высокомолекулярных антипиренов на основе продуктов взаимодействия эпихлоргидрина с аминосоединениями.

Цель настоящей работы — исследование влияния высокомолекулярного антипиrena — продукта полимеризации эпихлоргидрина с N,N' -дифенилгидуанидином на горючесть ПЭ низкой плотности, а также определение оптимальных рецептур композиций с минимальным содержанием антипиrena и синергиста.

Композиции ПЭ+антипирен и ПЭ+антипирен+окись сурьмы получали методом экструзии смеси порошков: ПЭ низкой плотности марки 10803-020; антипирен; окись сурьмы (размер частиц 1–3 мкм). Содержание антипиrena и окиси сурьмы в ПЭ представлено далее в весовых процентах от массы композиции. На выходе