

УДК 541.64:547.1'128:543.422.23

**ФОРМА ЛИНИИ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
И НЕРЕГУЛЯРНОСТЬ СЕТЧАТОГО СТРОЕНИЯ
СШИТЫХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ**

Лифшиц М. И., Катуркин Н. А., Клочков В. И.

Проведен анализ формы сигнала ПМР слабосшитых полидиметилсилоксанов, набухших в растворителе. Наблюданная линия сложной формы может быть представлена суперпозицией двух сигналов. Один из них принадлежит цепям сетки, степень сшивания которой, определенная с помощью метода ПМР, соответствует степени сшивания, определенной по равновесному набуханию образца. Более узкая компонента соответствует, по-видимому, редкой сетке со средним расстоянием между узлами по крайней мере на порядок большим по сравнению с первой. Во второй сигнал должны давать вклад свободные концы макромолекул. Предположенный подход позволяет оценить долю макромолекул, ответственных за оба сигнала.

Вопросы, связанные с формой линии ПМР полимерных систем, интенсивно изучаются в последние годы [1–4]. В работе [4] показано, что необычная форма линий в сшитых полимерных гелях обусловлена нерегулярностью строения полимерной сетки, вызванной распределением цепочек, связывающих узлы сетки по длинам, и наличием свободных концов макромолекул (цепочек, включенных в сетку лишь одним концом и вообще не включенных в сетку). В настоящей работе сделана попытка по форме линии ПМР оценить степень нерегулярности сетчатой структуры слабосшитых полидиметилсилоксановых эластомеров. ПДМС удобен для исследования потому, что его спектр ПМР содержит единственный сигнал от протонов метильной группы. Это позволяет избежать затрудняющих анализ искажений, вызванных перекрыванием сигналов химически неэквивалентных протонов на частотной шкале.

Слабосшитые образцы представляют особый интерес в связи с тем, что для них доля свободных концов макромолекул должна быть велика по сравнению с плотносшитыми образцами (например, термореактопластов).

Для регулярной сетки (с временем корреляции сегментального движения $\tau \ll 10^{-9}$ с) должно быть справедливо соотношение, связывающее неусредняемую движением часть второго момента с длиной цепочек между узлами [5]

$$B_2 = B_{20} \left(\frac{3}{5Z} \right)^2, \quad (1)$$

где B_2 — неусредняемая движением цепей часть второго момента, B_{20} — второй момент в отсутствие движения цепей, Z — количество сегментов в цепи, соединяющей узлы сетки. Из данных, представленных в работе [5], следует, что и для нерегулярной сетки сшитых цепей ПС с содержанием сивающего агента $n > 1$ мол. % это уравнение можно использовать для определения средней длины участка цепи, соединяющей узлы сетки. Однако в той же работе показано, что для полимеров с $n < 1$ мол. % средняя величина Z , полученная с помощью уравнения (1), не соответствует содержанию в системе сивающего агента. Это следует ожидать, так как формула (1) получена в предположении фиксированных в пространстве концов цепочки. Для свободных концов это условие не выполняется,

и чем больше свободных концов, тем больше должна быть и ошибка в определении Z , сделанном с помощью формулы (1). Поэтому задачей данной работы является также модификация метода определения средней длины цепочки узлами по данным ПМР для слабосшитых полимеров.

Для регистрации формы линии ПМР спищих макромолекул применяют стационарный [1, 4] и импульсный [2, 3] методы (кривая затухания поперечной намагниченности является фурье-образом функции формы линии). При исследовании формы и дипольной ширины линии спищих полимерных гелей следует принять во внимание, что при стационарном методе возможны искажения из-за диамагнитных эффектов, вызванных несовершенной формой образца. В импульсных методах помимо помех, обусловленных сигналами неполностью дейтерированного растворителя (в неселективном варианте), на спад поперечной намагниченности может влиять самодиффузия в случае двухимпульсной последовательности, а при многоимпульсных экспериментах возможно дополнительное усреднение дипольных взаимодействий в полимерах [2]. Учитывая, что диамагнитные эффекты имеют величину (в единицах частоты) порядка 10 Гц, а исследуемые в работе линии имеют крылья шириной несколько сотен герц, формы линии поглощения регистрировали по спектрам высокого разрешения.

В работе использовали промышленный образец ПДМС марки СКТ, полученного на щелочном катализаторе. Полимер имел $M \sim 5 \cdot 10^5$ и был очищен двукратным переосаждением в метаноле. Вулканизующими агентами служили бензоилпероксид (БП) и катализатор К-18, представляющий собой раствор диэтилдикарбоната олова в тетраэтоксисилаане в соотношении 1 : 4. Вулканизующие агенты вводили в ПДМС путем смешения на вальцах. Образцы, содержащие БП, вулканизовали в прессе при 125° в течение 30 мин с последующим термостатированием на воздухе при 200° в течение 4 ч. Образцы, содержащие катализатор К-18, термостатировали при тех же условиях после вулканизации в прессе при комнатной температуре в течение 24 ч.

Концентрации вулканизующих агентов в ПДМС приведены в таблице. Образец 4 получен с использованием К-18 и БП. После их введения на вальцах ПДМС вулканизовали при комнатной температуре 24 ч с последующей вулканизацией и термообработкой аналогично образцам, содержащим БП. Средние значения молекулярной массы M_c цепочек, соединяющих узлы сетки, определенные методом равновесного набухания [6] в четыреххлористом углероде и толуоле, представлены в таблице.

Перед получением спектров ПМР образцы набухали в парах CCl_4 или C_6D_6 до равновесного состояния в течение нескольких суток, после чего заворачивали в тонкую тefлоновую пленку и помещали в ампулы. Спектры ПМР получали на спектрометре JEOL-JNM-60 при комнатной температуре.

При исследовании формы экспериментальных линий весьма существенна линейность детектирования, особенно при малых значениях сигнала на крыльях линии. Проверка детектора показала, что линейность сохраняется до значений сигнала по крайней мере в 100 раз меньше максимального для исследуемых образцов. Еще один возможный источник погрешностей — высокое отношение сигнал : шум на крыльях линии; в какой-то мере оно компенсируется в силу того, что прибор регистрирует непрерывную шумовую дорожку, слабо изменяющуюся на крыльях. Огибающая, проведенная по центру шумовой дорожки, фактически представляет собой усредненное значение сигнала в каждой точке линии.

Дрейф базовой линии за время получения спектра пренебрежимо мал.

Линии спищих набухших ПДМС имели форму, характерную для других спищих полимерных гелей [1, 4], т. е. широкие крылья и узкую вершину. В качестве примера на рис. 1 представлен сигнал ПМР образца 3, набухшего в CCl_4 . Он сопоставлен с линиями лоренцевой и гауссовой формы, имеющих такую же, как и экспериментальная кривая, ширину на полувысоте. Таким образом, крылья экспериментальной кривой

Параметры сетчатого строения спищих ПДМС

Образец, №	Количество (вес. ч) и тип вулканизующего агента	$M \cdot 10^{-3}$, определенная методом набухания	$M \cdot 10^{-3}$, определенная методом ПМР	Доля протонов, отвечающих узкой компоненте сигнала ПМР	Параметр гауссиана, $B_z \cdot 10^{-4}$
1	1 БП	28	21	0,6	0,8
2	2 К-18	8,5	9	0,5	4,3
3	3 БП	6,5	7	0,6	7,0
4	БП+2 К-18	9,5	9	0,4	4,3

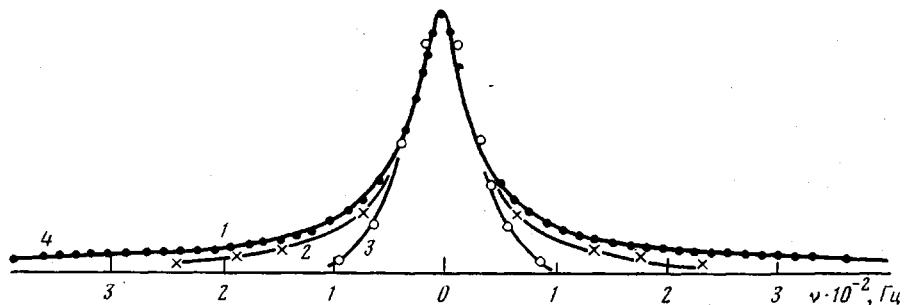


Рис. 1. Сопоставление экспериментальной линии поглощения для образца 3, набухшего в CCl_4 (1) с лоренцевой (2) и гауссовой линиями (3), а также с кривой, рассчитанной по уравнению (2) (4)

существенно больше, чем у лоренцианы при такой же ширине на полувысоте. Аналогичный вид имеют и другие экспериментальные кривые для остальных образцов.

Известно [7], что изолированные метильные группы в отсутствие вращения дают сложный сигнал, состоящий из нескольких пар линий различной интенсивности. Однако быстрое вращение вокруг оси симметрии третьего порядка и дипольное взаимодействие с другими группами ядер в образце приводят к упрощению формы сигнала, которая становится линией колоколообразного вида. В отсутствие быстрого движения в конденсированной фазе можно ожидать линию, близкую к гауссиане, а в случае быстрого движения — близкую к лоренциане. В спищих набухших образцах полимерных гелей проявляются «твердотельные» эффекты из-за неполного усреднения дипольных взаимодействий ядер, расположенных на макромолекулах, включенных в сетку обоими концами и «жидкокаподобное» поведение свободных концов [2–5]. В связи с этим наблюдаемый сигнал можно попытаться представить суперпозицией гауссиан и (или) лоренциан.

Линии всех исследованных образцов удается описать суммой двух кривых — гауссианы и приблизительно на порядок более узкой лоренцианы.

$$G(v) = (1-\varphi) e^{-v^2/2B_2'} + \varphi \frac{1}{1 + \frac{v^2}{b^2}}, \quad (2)$$

где G — функция формы линии, v — отклонение частоты от центра линии, B_2' — второй момент гауссианы, b — параметр ширины лоренцианы, φ — доля протонов, дающих вклад в узкую компоненту. В качестве примера на рис. 1 сопоставлена экспериментальная линия для образца 3 с результатами расчета по формуле (2). Указанные в таблице значения параметров находили следующим образом. Поскольку $b^2 \ll B_2'$, параметр гауссианы определяли по конечному наклону кривой, построенной в координатах $\lg G(v) - v^2$, как показано на рис. 2. Параметр b легко найти, вычитая гауссиану из суммарной кривой. В таблице приведены параметры гауссианы для всех исследованных образцов. Параметры лоренцианы не обсуждаются из-за того, что диамагнитные эффекты могут исказить узкую компоненту. Однако диамагнитные эффекты не должны влиять на параметр гауссианы, так как они меньше (в единицах частоты) ширины гауссианы на величину, превышающую порядок.

Возможность представления сложного сигнала ПМР суммой двух линий — гауссианы и лоренцианы, с сильно различающимися параметрами ширины, приводит к предположению о существовании двух типов цепей образца со значительными различиями в динамическом поведении и окружении. Пользуясь выводами работ [2–5], можно считать, что широкая гауссиана соответствует цепям, включенными своими концами в сеть, а узкая отвечает свободным концам и, по-видимому, также другим,

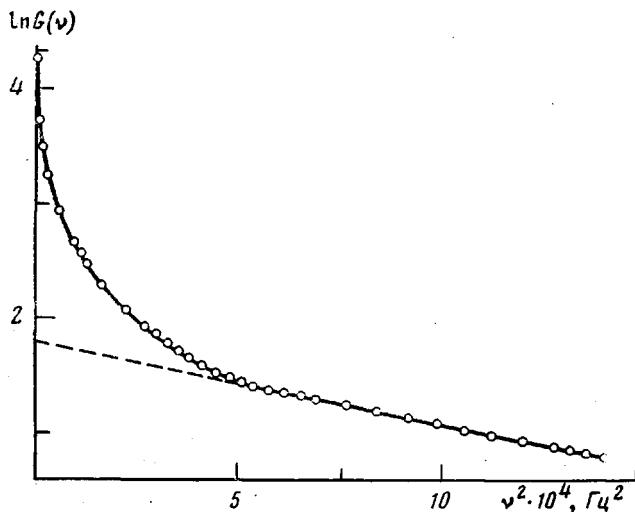


Рис. 2. Правая ветвь кривой поглощения для образца 3 в координатах $\ln G(v) - v^2$

наиболее редко спищым областям образца. В этом случае можно использовать уравнение (1) для определения средней степени спшивания, взяв в качестве B_2 второй момент гауссианы B_2' . При таком рассмотрении интегралы гауссианы и лоренцианы, отнесенные к их сумме дадут долю макромолекул, входящих в сетку обоими концами, и долю свободных концов. Поскольку сигнал ПМР пропорционален количеству соответствующих протонов, то указанные доли отражают количество мономерных звеньев, входящих в цепочки обоих типов.

Среднеквадратичные отклонения (по данным семи измерений) составляют при определении $B_2' 10\%$, $M_c 5\%$, $\varphi 10\%$.

В результате вращения вокруг оси симметрии третьего порядка $B_{2a} = \frac{B_{2R}}{4}$ [7], где B_{2a} — второй момент жесткой решетки. Тогда с помощью формулы (1) получим среднее значение молекулярной массы участка цепи M_c' ($M_c' = mSZ$, где m — ММ мономера, S — количество мономерных звеньев в одном статистическом сегменте). Оказалось, что значения M_c' , найденные по данным ПМР (таблица), согласуются с соответствующими величинами M_c , полученными по методу равновесного набухания. Это говорит в пользу предположения о том, что широкая гауссиана отвечает макромолекулам, включенными в сетку обоими концами. Обращают на себя внимание большие значения φ (таблица), что указывает на значительную долю свободных концов, а также макромолекул, относящихся к наиболее слабоспищим областям образца. К сожалению, провести различие между свободными концами и наиболее слабоспишими участками (со средней длиной цепи между узлами по крайней мере в 10 раз большей, чем средняя длина в основной, более плотной сетке) в рамках предлагаемого подхода не удается. При спшивании с помощью К-18, который образует пространственную сетку, взаимодействуя с концевыми силанольными группами, величина φ уменьшается, а при действии двух вулканизующих агентов (К-18 и БП) φ снижается еще сильнее. Этого и следовало ожидать, так как доля свободных концов в указанных случаях должна уменьшаться.

Обращает внимание близость значений M_c (а также и M_c') для образцов 2 и 4, несмотря на то что образец 4 получен при действии обоих вулканизующих агентов. Следовало бы ожидать, что в образце 4 плотность сетки выше. Возможно, что при наличии уже сформировавшейся достаточно плотной сетки в образце под влиянием К-18 действию введенного в образец 2 БП более доступны слабоспищие области и свободные концы макромолекул. Последнее предположение соответствует данным

работы [8]. По этой причине реакция спшивания, идущая с участием БП в предварительно спищтом образце, может незначительно изменять степень спшивания уже имеющейся плотной сетки, и лишь несколько уменьшать долю слабоспищых областей. Это согласуется с определяемым по спектрам ПМР некоторым уменьшением величины ϕ при переходе от образца 2 к образцу 4.

Заслуживает внимания также и тот факт, что величины M_c и M'_c образца СКТ спищтого с помощью К-18, образующего спивки только по концам макромолекул, значительно меньше, чем среднечисленная ММ исходного полимера. Вероятно, это связано с тем, что исходный полимер содержит некоторое количество разветвлений с концевыми силанольными группами. Кроме того, часть каталитической системы на основе алкоксипроизводных кремния способна образовывать участки, обладающие значительной плотностью поперечных связей, что также должно влиять на среднее значение густоты пространственной сетки. Тем не менее причины, по которым получены близкие значения M_c для образцов 2 и 3, а также 2 и 4, остаются невыясненными. Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Близость значений M_c и M'_c , полученных методом равновесного набухания и с помощью ПМР для всех образцов (несмотря на то, что M_c вычисляется по данным, взятым для всего образца в целом, включающего в себя и свободные концы, в отличие от M'_c , где вклад свободных концов вычитается из анализируемого сигнала), можно объяснить следующим. В том случае, когда имеются, например, две взаимопроникающие сетки разной густоты, степень набухания лимитируется более плотной сеткой. Поэтому редкая сетка в экспериментах по набуханию может проявляться слабее по сравнению с более плотной. То же относится и к свободным концам. В этом смысле метод ПМР, в котором свободные концы и более редкая сетка (по сравнению с основной) проявляются достаточно сильно и характерно, может дать более полную информацию, включающую помимо данных о средней степени и сведения о нерегулярности сетчатой структуры.

Литература

1. Doskočilova D., Schneider B. In: Characterization of Structure and Dynamics of Macromolecular Systems by NMR Methods. Prague, 1981, p. L-3-1.
2. Федотов В. Д. Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Казань: КГУ, 1981.
3. Cohen-Addad J. P., Dupreyre P. Polymer, 1983, № 4, p. 400.
4. Лифшиц М. И., Комаров Е. В. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 12, с. 2951.
5. Готлиб Ю. Я., Лифшиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Баланина И. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2799.
6. Seely R. D. Rubber Chem. and Techn., 1968, v. 41, № 3, p. 608.
7. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, гл. VII.
8. Keller A., Priest D. J. J. Macromolec. Sci., 1968, v. 2, p. 479.

Ленинградский технологический
инstitut им. Ленсовета

Поступила в редакцию
29.IX.1984

THE SHAPE OF LINES OF PROTON MAGNETIC RESONANCE AND IRREGULARITY OF THE NETWORK STRUCTURE OF CROSSLINKED POLYDIMETHYLSILOXANES

Lifshits M. I., Katurkin N. A., Klochkov V. I.

Summary

The shape of the PMR signal of slightly crosslinked polydimethylsiloxanes swelled in a solvent has been analysed. The observed line of the complicated shape can be presented as a superposition of two signals. One of them belongs to the chains of the network having the degree of crosslinking determined by PMR and equilibrium swelling methods. The more narrow component of the signal apparently corresponds to the less dense network having the average distance between crosslinks one order higher than in the first one. In the second network the free ends of macromolecules also give the contribution into the PMR signal. The proposed approach permits to evaluate the content of macromolecules being responsible for both signals.