

ЛИТЕРАТУРА

1. Кассиди Г. Дж., Кун К. А. Окислительно-восстановительные полимеры (редокс-полимеры). Л., 1967. С. 55.
2. Ергожин Е. Е., Мухитдинова Б. А. Редоксиониты. Алма-Ата, 1983. С. 211.
3. Мухитдинова Б. А., Ергожин Е. Е., Рафиков С. Р. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. № 4. С. 974.
4. Бакирова Р. Х., Мухитдинова Б. А. // Тез. докл. на XXII Всесоюз. конф. по высокомолек. соед. Алма-Ата, 1985. С. 106.
5. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в органической химии. М., 1975. С. 207.
6. Ергожин Е. Е., Рафиков С. Р., Хангерева Р. Х. Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1970. № 6. С. 61.
7. Ергожин Е. Е., Халикова В. К., Мухитдинова Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1660.
8. Смирнова Т. Я., Ергожин Е. Е., Ергазиева К. И., Мухитдинова Б. А. А. с. 642323 СССР // Б. И. 1979. № 2. С. 101.
9. Гембицкий П. А., Жук Д. С. Полиэтиленимин. М., 1971.
10. Синявский В. Г. Селективные иониты. Киев, 1967. С. 67.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
12.I.1987

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова

УДК 541.64:543.422.23

К ТЕОРИИ ЯМР-СПЕКТРОВ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Кулагина Т. П., Марченков В. В., Провоторов Б. Н.

Хорошо известно [1–5], что ЯМР-спектры полимерного геля при достаточно высоких температурах можно рассматривать как сумму спектров отдельных цепочек сетки геля.

В закрепленной за два конца цепи вследствие быстрого движения спины цепи связаны усредненными по времени (эффективными) диполь-дипольными взаимодействиями (ДДВ), которые имеют вид [1, 3]

$$H_{ef} \sim (3 \cos^2 \theta - 1)/N, \quad (1)$$

где θ – угол между вектором \mathbf{R} соединяющим концы (сшивки, физические зацепления в несшитом полимере) полимерной цепи, и направлением внешнего магнитного поля \mathbf{H}_0 , N – длина цепи (все размеры и расстояния выражены в длинах статистических сегментов).

Выражение (1) было получено в предположении, что основным вкладом в ДДВ является вклад от изолированной группы спинов, находящихся на сегменте. Влиянием же других спинов цепи пренебрегалось.

В работе [6] было показано, что изотропная часть секулярного дипольного взаимодействия между любой парой спинов при развитых молекулярных движениях не дает вклада в спад свободной индукции (ССИ) и можно считать, что спины врачаются только в продольных локальных полях.

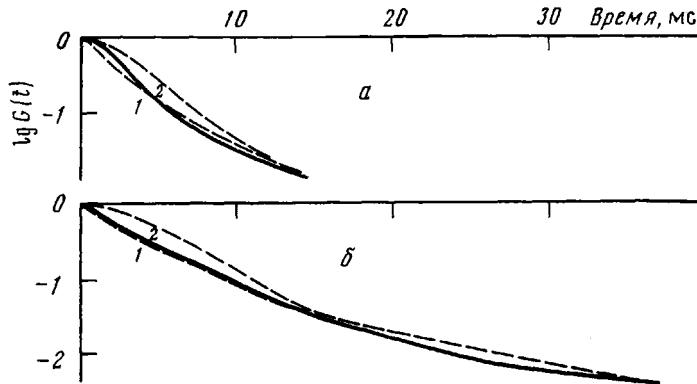
Предположим, что на каждом сегменте цепи находятся три спина (например, в ПДМС), расстояние между которыми равно a ($a \leq 1$). Локальное поле на любом спине создается как спинами, принадлежащими сегменту, так и всеми остальными спинами цепи. Поскольку эти два поля статистически независимы, ССИ будет иметь вид [7]

$$G(t) = (1 + \cos 3\delta_{01}t) \cdot 2^{-1} \prod_{i>1} \cos 3\delta_{0i}t, \quad (2)$$

где первый сомножитель характеризует взаимодействие внутри группы, второй — с остальными спинами цепи, \bar{b}_{0j} — усредненное по всем конфигурациям цепи взаимодействие выделенного нулевого спина с j -м спином цепи, величина \bar{b}_{01} имеет вид (1)

$$\bar{b}_{01} = b_{01} (3 \cos^2 \theta - 1) / Na^3, \quad (3)$$

(b_{01} — константа взаимодействия в группе CH_3). Величины \bar{b}_{0j} найдем следующим образом. Предположим, что первый спин из взаимодействия \bar{b}_{0j} находится на расстоянии n_1 по цепи и r_1 от начала цепи, j -й спин расположен на расстоянии n_2 по цепи и r_2 от первого спина. Тогда, обозначая



Зависимость $\ln G(t)$ от времени. Сплошные линии — экспериментальные данные работы [2] в НК при 200° (а) и в ПБД при 180° (б). Штриховые линии 1, 2 — теоретические кривые ССИ (9), усредненные по функциям (7) и (8) соответственно. $b_{02} = 10^4 \text{ c}^{-1}$

расположение j -го спина на расстоянии $n_3 = N - n_1 - n_2$ и r_3 от другого конца цепи, предполагая цепь гауссовой, получим усредненные по всем конфигурациям цепи ДДВ между нулевым и j -м спинами

$$\begin{aligned} \bar{b}_{0j} = & \frac{\gamma^2 \hbar}{N_1} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 (3 \cos^2 \alpha - 1) r_2^{-3} \times \\ & \times \exp(-r_1^2/n_1 - r_2^2/n_2 - r_3^2/n_3) \delta(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3), \end{aligned} \quad (4)$$

где $N_1 = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \exp(-r_1^2/n_1 - r_2^2/n_2 - r_3^2/n_3)$, α — угол между \mathbf{r}_2 и \mathbf{H}_0 , $\exp(r_i^2/n_i)$, $i=1,2,3$ для i -го участка цепи выражают статистический вес каждого положения, определяемого \mathbf{r}_i .

Подставляя δ -функцию (4) в виде $\delta(\mathbf{x}) = (2\pi)^{-3} \int d\mathbf{y} \exp(\mathbf{y} \cdot \mathbf{x})$ и учитывая, что $n_2 \ll N$ после интегрирования по \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 , \mathbf{r}_3 получим

$$\bar{b}_{0j} = b_{02} (3 \cos^2 \theta - 1) / N n^{1/2}, \quad (5)$$

где b_{02} — константа взаимодействия с ближайшим спином соседнего сегмента. Тогда ССИ (2) с учетом выражений (3) и (5) примет вид

$$\begin{aligned} G(t) = & [1 + \cos(b_{01} (3 \cos^2 \theta - 1) t / Na^3)] 2^{-1} \prod_{n=2}^N \cos(b_{02} (3 \cos^2 \theta - 1) t / N n^{1/2}) \simeq \\ & \simeq [1 + \cos(b_{01} (3 \cos^2 \theta - 1) t / Na^3)] 2^{-1} \exp(-b_{02}^2 (3 \cos^2 \theta - 1)^2 t^2 N^{-2} \ln N) \end{aligned} \quad (6)$$

В формировании ССИ (6) участвовали только спины, расположенные на той же цепи, что и выделенный. Учет спинов других цепей можно

проводести аналогично формуле (4). Однако приведенная в работе [4] оценка показывает, что вклад незначителен, если $N^{1/2} \gg 1$.

Функция (6) определяет ССИ отдельной цепи, характеризующейся углом θ и длиной цепи N . Чтобы вычислить ССИ для всего образца необходимо выражение (6) усреднить по распределению $P(N, \cos \theta)$ длин N и угла θ . Для неориентированного полимера распределение по углу θ изотропно. Распределение же по длинам N зависит от способа спшивания и можно описать, например, функциями

$$P_1(N, \cos \theta) \sim N_0^{-1} \exp(-N/N_0) \quad (7)$$

$$P_2(N, \cos \theta) \sim (2\pi\Delta N)^{-1/2} \exp(-(N-N_0)^2/\Delta N^2), \quad (8)$$

где N_0 — средняя длина участков цепи между закрепленными концами, ΔN — среднее отклонение от N_0 . Экспериментально в ПДМС [3] наблюдалось наличие двух компонент в ССИ, что объясняется различием вкладов в ДДВ от близких (внутри группы CH_3) и далёких спинов. Из функции (6) легко получить, что отношение наклонов первого и второго участков характеризуется параметром $K = (a^3(\ln N_0)^{1/2} + 1)(a^3(\ln N_0)^{1/2})^{-1}$. Для ПДМС с $N_0 = 100$, $K = 3,16$ [3]. Отсюда можно определить, что $a \approx 0,5$. Однако в большинстве веществ нет резко выделенных малоспиновых вкладов. Тогда ССИ можно описать функцией

$$G(t) = \exp(-b_{02}^2(3\cos^2\theta - 1)t^2 N^{-2} \ln N) \quad (9)$$

Экспериментально это наблюдается, например, в НК и ПБД [2]. При анализе спектров [2] выяснилось с помощью уравнений (7), (8) и (9), что распределение по N описывается функцией (8) при $N_0 = 200$, $\Delta N/N_0 = -0,7$ (рисунок, а). Для ПБД распределение по N лучше описывается функцией (7) при $N_0 = 300$ (рисунок, б). Кроме того, отметим, что асимптотика ССИ независимо от функции $P(N, \cos \theta)$ пропорциональна t^{-1} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Готлиб Ю. Я., Лишиц М. Н., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Баланина И. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
2. Федотов В. Д., Чернов В. М., Хазанович Т. И. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 919.
3. Cohen-Addad J. P., Doruard M., Herz J. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 5. P. 2744.
4. Марченков В. В., Хитрин А. К. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 10. С. 1399.
5. Лишиц М. Н., Комаров Е. В. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. С. 1611.
6. Карнаух Г. Е., Лундин А. А., Провоторов Б. Н., Сумманен Р. Т. ЖЭТФ. Т. 91. № 6. С. 2229.
7. Александров И. В. Теория магнитной релаксации. Релаксация в жидких и твердых неметаллических парамагнетиках. М.: Наука, 1975, с. 356.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
20.I.1987

УДК 541.64:542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ *n*-КСИЛИЛЕНДИХЛОРИДА С СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ

Анненкова В. З., Антоник Л. М., Одинцов В. В.,
Ильичева Л. И., Воронков М. Г.

Ранее [1, 2] было показано, что поликонденсация полигалогенаренов с Na_2S , в процессе которой получены технически ценные полимеры, может протекать по анион-радикальному механизму типа $S_{RN}-1$. Этот механизм в органической химии впервые был сформулирован на примере алифатических соединений [3]. Представляло интерес исследовать процесс заме-