

УДК 541.64;543.422.23

## К ТЕОРИИ ФОРМЫ ЛИНИИ ЯМР В ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ

Лундин А. А., Хазанович Т. Н.

Оценено влияние межгрупповых взаимодействий на не зависящую от температуры форму линии ЯМР в гелях, определяемую неусредненными тепловым движением диполь-дипольными взаимодействиями. Введено обобщенное распределение Куна – Грюна для конфигурации отрезка полимерной цепи при заданном расстоянии между ее концами. Расчеты выполнены для цепи полиэтилена. Межгрупповые взаимодействия существенно влияют на форму линии. Вклад в форму линии упругоактивной цепи сетки можно представить в виде свертки формы линии, определяемой внутригрупповыми взаимодействиями, с гауссовой линией, ширина которой определяется межгрупповыми взаимодействиями.

Спектры ЯМР достаточно густых полимерных сеток при температурах, значительно превышающих температуру стеклования, обладают удивительной особенностью – форма линии не зависит от температуры. Это явление было обнаружено в работах [1, 2] и объяснено тем, что в полимерных сетках спиновые взаимодействия не усредняются полностью тепловым движением. Там же и в последующих работах [3–7] теоретически и экспериментально было показано, что не зависящая от температуры ширина линии обратно пропорциональна средней длине цепи между соседними сшивками, если эта длина не превышает расстояния между зацеплениями. В настоящее время измерения ширины линии (скорости спин-спиновой релаксации) становятся стандартным методом определения густоты сеток [8]. Однако, как отмечалось уже в работе [7], такие параметры, как ширина линии или ее второй момент, плохо определены для наблюдаемой формы линии в сетках, и для более точного анализа требуется информация о реальной форме линии и ее зависимости от строения цепи и сетки.

Во всех существующих теориях формы линии, определяемой диполь-дипольными взаимодействиями, все спины разбивались на изолированные пары ближайших соседей. Остальные взаимодействия либо не учитывались [2, 7], либо описывались феноменологически в виде свертки формы линии изолированной пары с гауссовой линией [6]. Недостаток второго подхода заключается не только в появлении добавочного подгоночного параметра, но и в его необоснованности. Недавно было показано [9–11], что форма линии в кристаллическом ПЭ определяется как внутри-, так и межгрупповыми диполь-дипольными взаимодействиями, и не может быть представлена в форме свертки дублета с гауссовой линией. В настоящей работе предпринята попытка оценить вклад диполь-дипольных взаимодействий соседних групп в форму линии в полимерных сетках и выяснить точность приближения свертки. Такие оценки необходимы для построения последовательной микроскопической теории формы линии распространенных ядер, а только такая теория позволит выяснить, какую информацию о строении сетки можно получить методом ЯМР.

Как хорошо известно [12], форма линии ЯМР в твердых телах, в которых диполь-дипольные взаимодействия частично усредняются быстрыми внутренними движениями (а именно эта ситуация реализуется в сетках, когда форма линии перестает зависеть от температуры), определяется гамильтонианом диполь-дипольного взаимодействия с усредненными по быстрым движениям решеточными коэффициентами

$$\bar{b}_{0k} = \gamma^2 \hbar \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{0k}}{r_{0k}^3}, \quad (1)$$

где  $\gamma$  — гиromагнитное отношение ядер с номерами 0 и  $k$  (для простоты предполагающиеся эквивалентными),  $r_{0k}$  — расстояние между ядрами и  $\theta_{0k}$  — угол между прямой, соединяющей ядра, и постоянным магнитным полем.

Задача, таким образом, сводится к реализации усреднения по флуктуациям сетки коэффициентов (1) для ядер, принадлежащих разным группам. Основной вклад, разумеется, вносят взаимодействия соседних групп. (В работе [7] приведены аргументы в пользу того, что усредненные по флуктуациям взаимодействия ядер, принадлежащих разным цепям, пренебрежимо малы.)

Будем предполагать, что цепи сетки достаточно длинные, чтобы можно было пренебречь ядрами, входящими в узлы сетки, и в то же время достаточно короткие, чтобы их контурная длина была меньше среднего расстояния между зацеплениями. Такая ситуация реализуется в разбавленных гелях в немагнитных растворителях, на которых чаще всего наблюдаются не зависящие от температуры спектры ЯМР. Пренебрежение влиянием зацеплений позволяет утверждать, что распределение между ядерных векторов будет инвариантно относительно поворотов вокруг прямой, соединяющей средние положения концов цепи. При этом [2, 7]

$$\bar{b}_{0k} = \frac{1}{2} \gamma^2 \hbar (1 - 3 \cos^2 \beta) q_{0k}, \quad (2)$$

где  $\beta$  — угол между вектором  $\mathbf{r}_N$ , соединяющим средние положения концов цепи из  $N$  звеньев и постоянным магнитным полем,

$$q_{0k} = \frac{3 \cos^2 \theta_{0k}' - 1}{r_{0k}^3} \quad (3)$$

( $\theta_{0k}'$  — угол между векторами  $\mathbf{r}_{0k}$  и  $\mathbf{r}_N$ ).

В принципе вычисление коэффициентов  $q_{0k}$  можно выполнить с помощью подходов, развитых в конфигурационной статистике полимерных цепей [13, 14]. Однако это было бы связано с численными расчетами, трудоемкость которых не оправдывается решаемой задачей, так как для нее достаточен качественный ответ, и с пренебрежением дальними взаимодействиями, что сомнительно для полимерных гелей.

Здесь будет предложен сравнительно простой приближенный подход, обобщающий известную теорию Куна — Грюна [15]. Такое приближение оправдывается тем, что все существующие теории [2, 6, 7] фактически усредняют внутригрупповое взаимодействие с помощью распределения Куна — Грюна.

Предполагаемый подход основан на двух приближениях. Первое — закрепление концов рассматриваемой цепи в средних положениях: в начале координат и в точке с радиусом-вектором  $\mathbf{r}_N$ . Пусть  $\Gamma_n$  — совокупность координат, которые определяют конфигурацию отрезка цепи из  $N$  звеньев, к которому принадлежат ядра 0 и  $k$ . Принятое приближение означает, что усреднение в формуле (3) выполняется с помощью  $P(\Gamma_n / \mathbf{r}_N)$  — условного распределения вероятностей в пространстве  $\Gamma_n$  при заданном векторе  $\mathbf{r}_N$ , соединяющем концы цепи

$$q_{0k} = \int d\Gamma_n P(\Gamma_n / \mathbf{r}_N) [r_{0k}(\Gamma_n)]^{-3} [3 \cos^2 \theta_{0k}'(\Gamma_n) - 1] \quad (4)$$

По определению,

$$W_N(\mathbf{r}_N) P(\Gamma_n / \mathbf{r}_N) = W(\Gamma_n) P(\mathbf{r}_n / \Gamma_n), \quad (5)$$

где  $W(\Gamma_n)$  и  $W_N(\mathbf{r}_N)$  — соответственно распределения в пространствах конфигураций отрезка из  $n$  звеньев и векторов, соединяющих концы цепи из  $N$  звеньев, а  $P(\mathbf{r}_N / \Gamma_n)$  — условное распределение вектора  $\mathbf{r}_N$  при заданной конфигурации отрезка из  $n$  звеньев. Теория Куна — Грюна [15] основана на модели свободносочлененных сегментов. В этой модели конфигу-

рации сегментов статистически независимы. Если предположить, что цепь можно разбить на три статистически независимых отрезка, один из которых — рассматриваемый отрезок из  $n$  звеньев, то

$$P(\mathbf{r}_N/\Gamma_n) = W_{n-n}[\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_n(\Gamma_n)] \quad (6)$$

Здесь  $\mathbf{r}_n(\Gamma_n)$  — вектор, соединяющий концы рассматриваемого отрезка из  $n$  звеньев в конфигурации  $\Gamma_n$ . Наше основное приближение заключается в применении равенства (6) к реальным цепям в сетке. Можно надеяться, что оно будет справедливым для гибких цепей, если  $n$  будет равно или больше числа звеньев в кулоновском сегменте при

$$r_n \ll r_N \text{ и } r_N \ll L \quad (7)$$

( $L$  — контурная длина цепи).

Подстановка выражения (6) в формулу (5) дает

$$P(\Gamma_n/\mathbf{r}_N) = W(\Gamma_n) \exp \{A_{n-n}(\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_n) - A_N(\mathbf{r}_N)\},$$

где

$$A_N(\mathbf{r}_N) = \ln W_N(\mathbf{r}_N)$$

С учетом неравенств (7) с точностью до членов, линейных по  $r_n/r_N$ , имеем

$$P(\Gamma_n/\mathbf{r}_N) = \frac{1}{Z} W(\Gamma_n) \exp \left\{ \frac{\mathbf{f}(\mathbf{r}_N) \mathbf{r}_n(\Gamma_n)}{kT} \right\}, \quad (8)$$

где  $\mathbf{f}(\mathbf{r}_N) = -kT \operatorname{grad} A_N(\mathbf{r}_N)$  — средняя сила, действующая на концы цепи [14], и  $Z$  — нормировочный множитель.

По своему смыслу распределение  $W(\Gamma_n)$  инвариантно относительно поворотов системы координат

$$W(\Gamma_n) = W(\Gamma_{ni}) / 8\pi^2, \quad (9)$$

где  $\Gamma_{ni}$  — совокупность углов внутреннего вращения, определяющих конфигурацию рассматриваемого отрезка из  $n$  звеньев. Так как длина вектора  $\mathbf{r}_n$  зависит только от углов  $\Gamma_{ni}$ , то

$$Z = \int d\Gamma_{ni} W(\Gamma_{ni}) i_0[f r_n(\Gamma_{ni})/kT], \quad (10)$$

где введено обозначение  $i_m(x) = \sqrt{\pi/2x} I_{m+1/2}(x)$  для модифицированной сферической функции Бесселя  $m$ -го порядка.

Для модели свободносочлененных сегментов и  $n=1$  распределение (8) совпадает с распределением Куна — Грюна [15], поэтому его можно назвать обобщенным распределением Куна — Грюна.

Подстановка соотношений (8) и (9) в формулу (4) дает

$$q_{0k} = \frac{1}{Z} \int d\Gamma_{ni} W(\Gamma_{ni}) i_2 \left[ \frac{f r_n(\Gamma_{ni})}{kT} \right] \frac{3 \cos^2 \theta_{0k}''(\Gamma_{ni}) - 1}{r_{0k}^3(\Gamma_{ni})}, \quad (11)$$

где  $\theta_{0k}''$  — угол между векторами  $\mathbf{r}_n$  и  $\mathbf{r}_{0k}$ .

Существующие теории [2, 6, 7] фактически используют гуковское приближение

$$f = C \frac{kT}{\langle r_N^2 \rangle} r_N \quad (12)$$

Здесь  $C$  — численный множитель и  $\langle r_N^2 \rangle$  — средний квадрат расстояний между концами свободной цепи из  $N$  звеньев. Приближение (12) справедливо для сильно свернутых ( $r_N \ll L$ ) идеальных цепей [13, 14]. С учетом формулы (12) и малости  $r_n/\langle r_N^2 \rangle^{1/2}$  из равенств (10) — (12) следует

$$q_{0k} = (C^2/15) (r_N^2 a^2 / \langle r_N^2 \rangle^2) u_{0k}, \quad (13)$$

где  $a$  — длина звена (связи С—С),

$$u_{0k} = \int d\Gamma_{ni} W(\Gamma_{ni}) (3 \cos^2 \theta_{0k}'' - 1) r_n^2 / r_{0k}^3 a^2 \quad (14)$$

Полученные соотношения (13) и (14) могут иметь более широкую область применимости, чем это следует из их вывода. Действительно, конфигурацию цепи с дальными взаимодействиями можно моделировать конфигурацией последовательности статистически независимых субцепей, каждая из которых находится в своем внешнем поле. Для такой модели соотношение (6) и его следствие (8) остаются справедливыми, но с измененной силой  $f^*$ , в которую будет давать вклад и внешнее поле. Поскольку других параметров нет,  $f^*$  будет так же, как и  $f$ , функцией  $r_N$ . Можно ожидать, что и для функции  $f^*(r_N)$  будет существовать область изменения аргумента, в котором будет выполняться соотношение (12), но с перенормированным коэффициентом  $C^*$ . Здесь полезно вспомнить, что на кривых зависимостей  $f - r_N/L$  для цепей с объемными эффектами [16, 17] можно выделить приближенно линейный участок при  $l \ll r_N \ll L$  ( $l$  – длина сегмента).

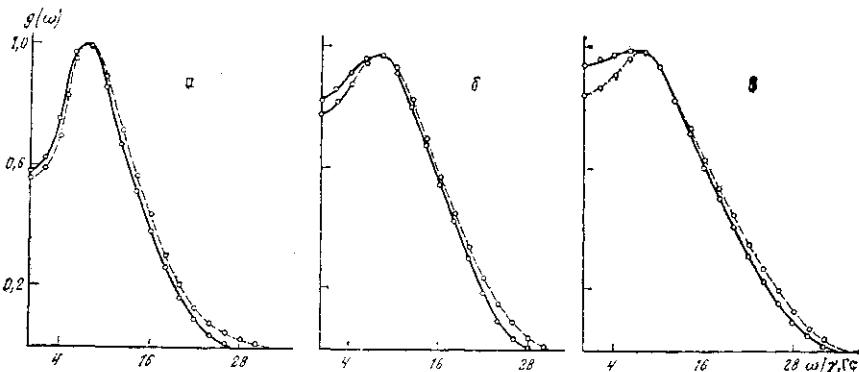
Дальнейшие оценки по формуле (14) выполнены для цепи ПЭ с  $n=3$ . Такое малое значение  $n$  взято не столько для упрощения вычислений, сколько для простоты параметризации, так как для тетраэдрических валентных углов, длин связей С–С и С–Н, равных 1,54 и 1,09 Å соответственно, ни в какой конформации расстояния между протонами в рассматриваемом отрезке не становятся  $<2,5$  Å. Этот факт делает возможным использование простого поворотно-изомерного приближения с тремя значениями угла внутреннего вращения: 0, 120 и  $-120^\circ$ . В такой модели микроструктура цепи определяется единственным параметром, в качестве которого можно взять  $P_t$  – долю транс-конформаций в цепи. Для проверки точности полученных результатов в том же приближении были вычислены параметры порядка для связей С–С и С–Н и сопоставлены с результатами Нагаи [18], полученными с помощью методов конформационной статистики для такой же модели. Соотношение параметров порядка получилось очень близким к результатам работы [18], хотя их зависимость от  $P_t$  оказалась более слабой, а абсолютные значения – существенно меньшими. Формула (8) с  $n=3$  позволяет также оценить доли диад  $TG$  и  $GG$  в растянутой цепи. Результаты качественно согласуются с полученными в работах [19, 20]. Проведенное сопоставление позволяет надеяться, что относительные величины коэффициентов  $q_{01}$  (взаимодействие внутри метиленовой группы) и  $q_{02}, \dots, q_{05}$  в принятых приближениях будут найдены достаточно надежно.

Вычисления коэффициентов  $u_{0k}$  ( $k=1, \dots, 5$ ) были выполнены для трех значений термодинамической жесткости, характеризуемой значениями  $P_t = \frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}$ . Типичные значения для ПЭ лежат между  $\frac{1}{2}$  и  $\frac{2}{3}$  [21]. Оказалось, что, как и в кристаллическом ПЭ, межгрупповое взаимодействие наиболее сильно для протонов метиленовых групп, разделенных двумя связями С–С. Оценкой вклада межгрупповых взаимодействий мо-

жет служить отношение  $\Delta = 2 \sum_{k=2}^5 u_{0k}^2 / u_{01}^2$ , равное ошибке в величине второ-

го момента линии ЯМР, возникающей при пренебрежении межгрупповыми взаимодействиями. Оказалось, что при  $P_t = \frac{1}{3}$  и  $\frac{1}{2}$  ошибка составляет 42%, а при  $P_t = \frac{2}{3}$  – возрастает до 58%. Отсюда следует, что в количественной теории необходим учет межгрупповых диполь-дипольных взаимодействий.

В работе [22] была выдвинута идея, что форму линии ЯМР в твердых телах можно представить в виде свертки формы линии, рассчитанной для небольшой группы наиболее сильно взаимодействующих спинов (ячейки), с гауссовой формой линии со вторым моментом, обусловленным взаимодействием центрального спина ячейки с внешними спинами. Чтобы выяснить правомерность такого подхода для полимерных сеток, была рассчитана форма линии для фрагмента цепи из пяти групп  $\text{CH}_2$  с периодическими граничными условиями, аналогичными использованным в работе [23]. В качестве исходных данных в программу вводили численные значения коэффициентов  $b_{0k}$ , рассчитанные по формулам (2), (13) и (14),



Форма линии ЯМР в растянутой цепи ПЭ (сплошная кривая) в сопоставлении со сверткой дублета с гауссовой функции (штриховая кривая).  
 $P_T = 1/3$  (a),  $1/2$  (b) и  $2/3$  (c)

причем произведение

$$D = (C^2/15)(1 - 3 \cos^2 \beta) r_N^{-2} a^2 / \langle r_N^{-2} \rangle^2$$

считалось масштабным множителем, равным единице. Результаты изображены на рисунке. Там же показаны формы линии, представляющие свертки дублетов группы  $\text{CH}_2$  (ячейки) с гауссовой линией, обусловленной взаимодействием с четырьмя соседними группами  $\text{CH}_2$ . Сопоставление показывает удовлетворительную точность приближения свертки. Следовательно, простой способ вычисления формы линии, предложенный в работе [6], оправдан. Нужно иметь в виду, что усреднение по параметру  $D$  (по сетке) можно проводить только после вычисления свертки, а не до того, как предлагается в работе [6]. Отметим также, что проверка приближения свертки для вклада в форму линии одной цепи более показательна, чем для наблюдаемой формы линии, так как усреднение стирает различия.

Поскольку усредненное по флуктуациям диполь-дипольное взаимодействие различных групп зависит от локального строения цепи (параметра  $P_T$  для нашей модели), развитая теория открывает возможность изучать методом ЯМР не только строение сетки, но и локальную структуру цепи. Для этого полезно было бы сопоставление спектров  $^2\text{H}$ - и  $^1\text{H}$ -ЯМР частично дейтерированных сеток известного строения. Из первых можно оценить коэффициенты внутргруппового взаимодействия  $b_{01}$ , после чего из спектров ПМР оценить коэффициенты взаимодействия соседних групп и сопоставить их с моделями локальной структуры.

Очень полезными для развития теории высокоэластичности были бы эксперименты по измерению угловой и деформационной зависимостей формы линии ЯМР в растянутых сетках.

Полученные здесь результаты могут быть также применены в расчетах вклада проходных цепей в форму линии ЯМР в аморфно-кристаллических полимерах в области выше температуры стеклования.

Авторы признательны Ю. Я. Готлибу, А. А. Даринскому, Б. Н. Провоторову за полезные дискуссии и А. В. Макаренко за расчеты формы линии на ЭВМ.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Готлиб Ю. Я., Кузнецова Н. Н., Лишиц М. И., Папукова К. П., Шевелёв В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 11. С. 796.
- Готлиб Ю. Я., Лишиц М. И., Шевелёв В. А., Лишанский И. С., Баланина И. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
- Федотов В. Д., Чернов В. М., Вольфсон С. И. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 679.
- Bergmann K., Gerberding K. // Colloid and Polymer Sci. 1981. V. 259. № 10. P. 990.
- Волкова Н. Н., Тарасов В. П., Ерофеев Л. Н., Смирнов Л. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 7. С. 525.
- Лишиц М. И., Комаров Е. В. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. С. 2611.
- Марченков В. В., Хитрин А. К. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 10. С. 1399.

8. Harrison D. J. P., Yates W. R., Johnson J. F. // J. Macromolec. Sci. C. 1985. V. 25. № 4. P. 481.
9. Lundin A. A., Macarenco A. V. // Chem. Phys. Letters. 1981. V. 83. № 1. P. 142.
10. Лундин А. А., Макаренко А. В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1984. Т. 87. № 3. С. 999.
11. Лундин А. А., Макаренко А. В. // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 1. С. 59.
12. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М., 1981.
13. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М., 1964.
14. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М., 1971.
15. Kuhn W., Grün F. // Kolloid Z. 1942. V. 101. № 3. P. 248; Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М., 1959.
16. Халатур П. Г., Клюшник Б. Н., Пахомов П. М. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1510.
17. Gao J., Weiner J. H. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 1. P. 142.
18. Nagai K. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 10. P. 2818.
19. Даринский А. А., Неелов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2381.
20. Халатур П. Г., Клюшник Б. Н., Пахомов П. М. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1517.
21. Yamamoto T., Sorita T., Ando I. // Makromolek. Chem. 1985. В. 186. № 10. S. 2071.
22. Лундин А. А., Проехоров Б. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1976. Т. 70. № 6. С. 2201.
23. Engelsberg M., Lowe I. J., Carolan J. L. // Phys. Rev. B. 1974. V. 7. № 1. P. 92.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
29.VII.1987

### ON THE THEORY OF THE NMR LINE SHAPE FOR POLYMER NETWORKS

Lundin A. A., Khazanovich T. N.

#### Summary

The effect of the intergroup interactions on the temperature independent NMR line shape related with dipole-dipole interactions unaveraged by thermal motion in gels has been evaluated. The generalized Kuhn-Grün distribution of polymer chain segments configurations for the fixed end-to-end distance has been derived. Calculations are made for the PE chain. The intergroup interactions are shown to affect essentially the line shape. The contribution of elastically effective network strand into the line shape can be presented as a convolution of the line shape dependent on the intragroup interactions with the Gaussian one of the width dependent on the intergroup interactions.