

© 1989 Г. И. Сандаков, В. П. Тарасов, Н. Н. Волкова, Ю. А. Ольхов,  
Л. П. Смирнов, Л. Н. Ерофеев, А. К. Хитрин

## О СВЯЗИ ФОРМЫ ЛИНИИ ЯМР РЕДКОСШИХ ПОЛИМЕРОВ С ФУНКЦИЕЙ ММР МЕЖУЗЛОВЫХ ЦЕПЕЙ

Предложен способ, позволяющий по производной от функции формы линии ЯМР восстановить функцию распределения по длинам цепей между узлами в редкосшитых полимерах. Сравнение функции ММР, полученной таким способом для редкосшитого полиуретана, дает хорошее согласие с данными, полученными методом ГПХ для соответствующего форполимера.

До настоящего времени отсутствуют прямые экспериментальные методы определения функции распределения по длинам цепей между узлами сшитого полимера. Обсуждаемые в литературе методы, основанные, например, на определении спектра температур кипения или кристаллизации растворителя, констант скорости релаксации напряжения [1–5], имеют косвенный характер и не являются вполне достоверными, поскольку пока нет количественных теорий, связывающих ММР с макроскопическими свойствами полимеров.

Настоящая работа посвящена определению функции ММР межузловых цепей в редкосшитых полимерах по спектрам ЯМР. Предлагаемый подход основан на физических предпосылках, непосредственно связывающих измеряемые величины с длиной межузловых цепей в сшитом полимере.

Ширина линии ЯМР в телях с высокой концентрацией магнитных ядер определяется диполь-дипольным взаимодействием этих ядер. Величина взаимодействия ядер  $i$  и  $j$  (или величина магнитного поля, создаваемого ядром  $i$  на ядре  $j$ , в частотных единицах) может быть описана выражением

$$\omega_{ij} \approx r_{ij}^{-3} (3 \cos^2 \varphi_{ij} - 1), \quad (1)$$

где  $r_{ij}$  — расстояние между ядрами  $i$  и  $j$ ;  $\varphi_{ij}$  — угол между  $\mathbf{r}_{ij}$  и направлением внешнего магнитного поля. При температурах выше температуры стеклования интенсивные молекулярные движения в полимере приводят к усреднению  $\omega_{ij}$  и, следовательно, к сужению линии ЯМР. В сшитых полимерах, начиная с некоторой температуры (температура «плато»), ширина линии перестает зависеть от температуры, причем эта остаточная ширина оказывается пропорциональной концентрации сшивок [6, 7].

Остаточная ширина линии определяется усредненными по движениям цепей диполь-дипольными взаимодействиями. Основной вклад в них вносят внутримолекулярные взаимодействия [8]. Поскольку подвижность узлов сетки значительно меньше подвижности цепи [6], для вычисления остаточных взаимодействий концы цепей можно считать закрепленными. Для пары спинов, находящихся на одном сегменте, усредненное по всем положениям цепи с закрепленными концами взаимодействие имеет величину [6]

$$\bar{\omega}_{ij} \approx \omega_{ij} \frac{h^2}{N^2} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (2)$$

где  $h$  — расстояние между концами цепи;  $N$  — ее длина, выраженная в длинах статистических сегментов;  $\theta$  — угол между вектором, соединяющим концы цепи, и направлением внешнего магнитного поля. Если пренебречь малыми межцепными остаточными взаимодействиями, то линию ЯМР можно представить в виде суммы линий поглощения от каждой цепи в

отдельности

$$I(\omega) = \iiint dN dh d\theta P(N, h, \theta) I_{N,h,\theta}(\omega) = \int dN P(N) I_N(\omega), \quad (3)$$

где  $I_{N,h,\theta}(\omega)$  — форма линии отдельной цепи, имеющей длину  $N$ , расстояние между концами  $h$  и угол  $\theta$  с направлением внешнего поля;  $P(N, h, \theta)$  — функция распределения (доля цепей, имеющих данное значение  $N, h, \theta$ );  $I_N(\omega)$  — форма линии от всех цепей с длиной  $N$  (результат интегрирования по  $h$  и  $\theta$ );  $P(N)$  — функция распределения по длинам цепей между сшивками.

Из выражения (2) с учетом гауссовой статистики цепей можно заключить, что  $I_N(\omega)$  может быть представлена в виде

$$I_N(\omega) = N I_0(\omega N) \quad (4)$$

Тогда, дифференцируя уравнение (3) по  $\omega$ , получим

$$\frac{d}{d\omega} I(\omega) = \int dN N^2 P(N) \frac{dI_0(\omega N)}{d(\omega N)} = \omega^{-3} \int dy P\left(\frac{y}{\omega}\right) y^2 \frac{dI_0(y)}{dy} \quad (5)$$

Функция  $y^2 dI_0(y)/dy$  имеет резкий минимум на частоте  $\sim \omega_{\text{лок}}$ , где  $\omega_{\text{лок}}$  — ширина линии в замороженном образце. Например, для  $I_N(\omega)$  гауссовой формы она имеет вид

$$-y^3 \exp(-y^2/2\omega_{\text{лок}}^2)$$

Функция  $I_N(\omega)$  может иметь довольно сложный вид в области малых  $\omega$ . В частности, при  $I_{N,h,\theta}(0) \neq 0$  после усреднения по  $\theta$  возникает логарифмическая расходимость при  $\omega \rightarrow 0$  [9], что проявляется в наблюдении узкого пика на нулевой частоте [10] («суперлоренцева» форма линии). Множитель  $y^2$  в выражении (5) устраняет расходимость, и подинтегральное выражение имеет единственный минимум на частоте  $\omega_{\text{лок}}$ .

Для достаточно широкого распределения  $P(N)$  (шире, чем  $y^3 e^{-y^2}$ ) функцию  $P(y/\omega)$  в выражении (5) можно вынести из-под интеграла

$$\frac{d}{d\omega} I(\omega) \approx \omega^{-3} P(\omega_{\text{лок}}/\omega) \int y^2 dI_0 \quad (6)$$

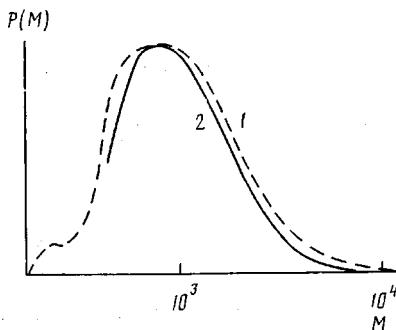
В результате получим выражение для ненормированной функции распределения  $P(N)$

$$P(N) = P(\omega_{\text{лок}}/\omega) \approx -\omega^3 \frac{dI(\omega)}{d\omega} \quad (7)$$

С учетом сказанного выше выражение (7) позволяет по производной от функции формы линии восстановить функцию распределения  $P(N)$  в интервале  $N_{\min} < N < N_{\max}$ , где  $N_{\min} \sim 10$  ограничивается тем, что участок цепи между сшивками должен описываться гауссовой статистикой, а  $N_{\max} \sim N_e \approx \approx 200$  определяется длиной зацеплений [11] (для более длинных цепей не происходит усреднения по всем конфигурациям). Примерно в этом же интервале  $N_{\min} < N < N_{\max}$  наблюдается линейная зависимость ширины линии ЯМР от концентрации сшивок [12].

Экспериментальное определение ММР сетчатого полимера с помощью метода ЯМР проводили для циклотримера политетрагидрофурана, синтезированного из форполимера на основе полифурита с концевыми изоцианатными группами. Процесс тримеризации форполимера проводили при  $80^\circ$  до полного превращения NCO-групп, в качестве катализатора использовали гексабутилдиистанумоксид. Поскольку в этих условиях тримеризация идет по концевым изоцианатным группам [13], функция ММР междуузловых цепей полученного сетчатого полимера должна быть аналогичной функции ММР исходного форполимера. Характеристики ММР форполимера получены на хроматографе «Уотерс-200» с тремя последовательными

Зависимость  $P(M)$ , определенная по гель-хроматограмме форполимера (1) и по форме линии ЯМР циклопримера на основе политетрагидрофурана (2)



стирогелевыми колонками. Элюент — ТГФ, скорость элюирования  $1.8 \cdot 10^{-2}$  мл/с, температура  $25^\circ$ . ЯМР-исследования проводили на многоимпульсном ЯМР-спектрометре РИ-2303 с частотой резонанса 56 МГц. Для получения формы линии поглощения регистрировали спад свободной индукции (ССИ) после  $\pi/2$ -радиочастотного импульса с последующим преобразованием Фурье.

Для определения температуры «плато», т. е. тех условий, при которых форма линии зависит только от структуры полимерной сетки, следили за характером изменения ССИ в интервале  $80\text{--}150^\circ$ . Установлено, что выше температуры  $120^\circ$  форма ССИ с повышением температуры практически не изменялась, поэтому функцию  $P(N)$  определяли по форме линии, полученной при  $140^\circ$ . Значение  $\omega_{\text{лок}}$ , равное 10,5 кГц, измерено при  $-10^\circ$ .

При переходе от  $P(N)$  к функции  $P(M)$  приняли величину массы статистического сегмента равной 137. При такой величине сегмента (цепочка из 9 скелетных атомов) достигается наилучшее совпадение функции ММР, полученной в результате нормирования гель-хроматограммы линейного форполимера и функции  $P(M)$  сшитого полифурита (рисунок, кривые 1 и 2). Отметим, что величина статистического сегмента, определенная по данным гидродинамических и оптических методов исследования, для близкого по строению ПЭО составляет 2–3 мономерных звена [6, 14], что также соответствует цепочке из 6–9 скелетных атомов.

Участок гель-хроматограммы в интервале значений  $M < 500$  (рисунок) соответствует довольно коротким цепям, и построение функции ММР по данным ЯМР для этого участка требует дополнительных исследований.

Таким образом, установлено, что метод ЯМР позволяет количественно определять функцию ММР межузельных цепей в редкосшитых полимерах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евреинов В. В., Ткач Ю. Г., Энтелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 936.
2. Забродин В. Б., Зыков В. И., Чуй Г. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 9. С. 678.
3. Mayen M. // Europ. Polymer J. 1986. V. 22. № 12. P. 987.
4. Curro J. G. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1976. V. 14. № 1. P. 177.
5. Gehman S. D. // Rubber Chem. and Technol. 1967. V. 40. № 2. P. 532.
6. Готлиб Ю. Я., Лившиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Баланина И. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
7. Волкова Н. Н., Тарасов В. П., Ерофеев Л. Н., Смирнов Л. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 7. С. 525.
8. Марченков В. В., Хитрин А. К. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 10. С. 1399.
9. Wernerstrom H. // Chem. Phys. Letters. 1973. V. 18. № 1. P. 41.
10. Doskocilova D., Schneider C. // Pure Appl. Chem. 1982. V. 54. № 4. P. 575.
11. Де Жен П. // Идеи скейлинга в физике полимеров. М. 1982.
12. Cohen-Addad J. P., Domard M. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 5. P. 2744.
13. Жигинкина А. К., Шibanova Н. А., Тараканов О. Г. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 11. С. 1866.
14. Brandrup J., Immergut E. // Polymer Handbook. N. Y.. 1966.