

УДК 541.64:599.199

# АНИЗОТРОПИЯ ДВИЖЕНИЯ БОКОВЫХ ГРУПП В РАСПЛАВАХ И ГЕЛЯХ СЩИТЫХ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИАКРИЛАТОВ<sup>1</sup>

© 1995 г. Е. Р. Гасилова, В. А. Шевелев, В. Н. Иванова, М. И. Биценко

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

Исследована спин-спиновая релаксация ядер  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  в расплавах и гелях сшитых полифторалкилакрилатов, содержащих группировки  $n\text{R}_1$ , где  $n$  – число групп  $\text{CF}_2$  в боковой цепи ( $n = 2, 3, 4, 6$ ), а  $\text{R}_1 = \text{H}$  или  $\text{F}$ . Найдено, что анизотропия движения боковых цепей, определяющая величину остаточных магнитных диполь-дипольных взаимодействий  $Q$  ядер  $^{19}\text{F}$ , зависит от степени сшивания полимера и может быть описана эмпирическим соотношением  $Q = b/x^d$ , где  $x$  – длина основной цепи между узлами сетки в единицах персистентной длины,  $b$  и  $d$  – параметры, зависящие от длины боковой цепи. Анизотропия движения уменьшается с увеличением длины боковых групп. Появление двух компонентов в спаде поперечной протонной намагниченности при увеличении длины боковых цепей до  $n = 4$  объяснено появлением независимой подвижности последних, а двухкомпонентность спада поперечной намагниченности ядер  $^{19}\text{F}$  при  $n = 6$  – склонностью фторсодержащих боковых цепей к ассоциации.

Ранее было показано [1], что времена спин-спиновой релаксации в набухших полимерных сетках характеризуются наличием области высокотемпературного плато. Аналогичная область существует в "расплавах" сетчатых полимеров (т.е. в области температур, превышающих температуру стеклования) [2]. Существование высокотемпературного плато (или твердотельного характера спин-спиновой релаксации) обусловлено наличием остаточных магнитных диполь-дипольных взаимодействий ядер [1, 3, 4]. Остаточные (не усредненные молекулярным движением) ядерные взаимодействия являются результатом анизотропного характера мелкомасштабного движения фрагментов полимерных цепей между узлами сетки вследствие ограничений, накладываемых сшивками, и зависят от длины цепей между узлами. Форма релаксационной кривой поперечной намагниченности зависит от расположения фрагментов цепей по длине, наличия свободных концов цепей, дополнительных ограничений со стороны межмолекулярных контактов флуктуационной природы [3 - 6].

Если мономерные звенья сшитого полимера содержат боковые группы достаточной длины цепи, то возникает вопрос об анизотропии их движения и вклада в величину остаточных ядерных взаимодействий, а также их влияния на форму спада поперечной намагниченности. Выяснение этого вопроса является целью настоящей рабо-

ты, в которой также исследуется роль свободных концов цепей, моделирующих боковые группы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали сетчатые полимеры ряда полифторалкилакрилатов (ПФА- $n\text{R}_1$ ), содержащие в качестве мономерного звена группы  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$  с  $\text{R} = \text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{R}_1$ , где  $\text{R}_1 = \text{H}$  или  $\text{F}$ ,  $n = 2, 3, 4, 6$ , обозначенные соответственно ПФА-2Н, ПФА-3F, ПФА-4Н и ПФА-6Н. Поскольку ядра  $^{19}\text{F}$  находятся только в боковой цепи, анизотропия ее локальной динамики может быть исследована независимо. Полимеры получали эмульсионной сополимеризацией мономеров с сивающими агентами (диметакрилатом этиленгликоля для ПФА-2Н и аллилметакрилатом для ПФА-3F, ПФА-4Н и ПФА-6Н) в присутствии водорастворимого инициатора, как описано ранее [7]. Содержание сивающего агента  $m_0$ , выраженное в мас. %, приведено в таблице. Гели, содержащие около 30% полимера, получали набуханием образцов в гексафторбензоле с выдержкой при постоянной концентрации и температуре в течение недели для их гомогенизации. Гели ПФА-2Н, ПФА-4Н и ПФА-6Н были прозрачными, гели ПФА-3F оставались мутными.

Измерения релаксационных характеристик выполняли на ЯМР-релаксометре с резонансной частотой 16 МГц, мертвым временем 10 мкс и длительностью  $\pi/2$ -импульса 2.7 мкс. При измерении релаксационных кривых поперечной намагниченности использовали одиночный  $\pi/2$ -импульс для стеклообразного состояния образцов и

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08233).

## Характеристики полимеров

Полимер	$\langle \Delta\omega_0^2 \rangle \times 10^{-9}, \text{с}^{-2}$		s	$m_0$		Q	x	$m \times 10^2, \text{моль. \%}$	$\beta = m/m_0$
	$^1\text{H}$	$^{19}\text{F}$		%	мол. %				
ПФА-2Н	13.6	—	11.6	0	0	0.232	4.6	0.94	0.49
				2	1.88				
ПФА-3F	15.5	4.5	15.0	0	0	0.057	18.2	0.18	0.09
				1	1.99				
				2	3.95				
				3	5.87				
ПФА-4Н	13.5	5.5	14.2	0	0	0.581	1.26	2.64	0.45
				1	2.24				
				3	6.56				
				5	10.67				
ПФА-6Н	13.5	7.7	16.4	0	0	0.697	0.79	4.45	0.42
				3	8.65				
				4	10.50				
				5	13.88				

\*  $m = 1/2sx$ .

последовательность импульсов  $\pi/2, \pi$  для расплавов и гелей. Погрешность определения релаксационных параметров при описании спадов экспонентой или гауссианой составляла не более 3%, а для двухкомпонентных спадов в расплавах и гелях была соответственно порядка 10 и 15%. Значения вторых моментов для протонов и ядер

фтора в стеклообразных полимерах, рассчитанные исходя из гауссовой формы кривой спада намагниченности, представлены в таблице.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В расплавах ПФА-2Н и ПФА-3F наблюдается экспоненциальная форма спада поперечной намагниченности для обоих типов ядер, тогда как в ПФА-4Н спад был экспоненциален только для ядер  $^{19}\text{F}$ , а для протонов описывался суперпозицией двух экспонент

$$M(t)/M(0) = p \exp(-t/T_{2s}) + (1-p) \exp(-t/T_{2l}), \quad (1)$$

где индексы  $s$  и  $l$  относятся к быстро и медленно спадающим компонентам намагниченности соответственно, а  $p$  – доля быстро затухающего компонента. На рис. 1 в качестве примера приведены кривые релаксации поперечной намагниченности ядер  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  в ПФА-4Н. Температурные зависимости времени спин-спиновой релаксации для сшитых и несшитых полимеров в массе представлены на рис. 2, 3. Характерная область высокотемпературного плато четко наблюдается лишь для сшитых ПФА-4Н ( $m_0 > 3$  мас. %) и ПФА-3F ( $m_0 > 1$  мас. %). В слабо сшитых полимерах ПФА-4Н ( $m_0 = 1$  мас. %) и ПФА-2Н ( $m_0 = 2$  мас. %), а также в несшитых полимерах в области высоких температур лишь уменьшается наклон температурных зависимостей  $T_2$ . Результаты, приведенные на рис. 2, 3, свидетельствуют об уменьшении времени  $T_2$  в области плато с ростом содержания сшивющего агента. На рис. 4 пока-

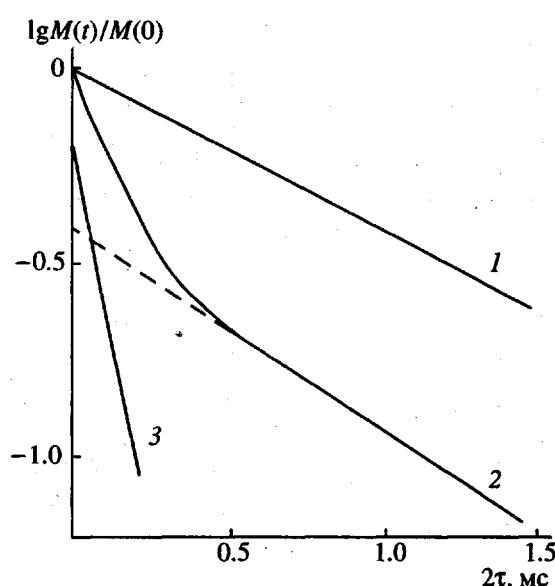


Рис. 1. Спад поперечной намагниченности в ПФА-4Н при 100°C для ядер  $^{19}\text{F}$  (1) и  $^1\text{H}$  (2). Кривая 3 – быстро спадающая компонента кривой 2, выделенная по методу наименьших квадратов.

заны температурные зависимости параметра  $p$ , полученные путем анализа кривых затухания поперечной протонной намагниченности в ПФА-4Н. В несшитом полимере  $p$  монотонно уменьшается с температурой, стремясь к нулю, тогда как для сшитого ПФА-4Н наблюдается высокотемпературная область плато, где  $p$  увеличивается с содержанием сшивающего агента.

На рис. 5 представлены температурные зависимости времени спин-спиновой релаксации быстро и медленно затухающих компонент намагниченности ядер  $^{19}\text{F}$  в расплаве ПФА-6Н при концентрациях сшивающего агента 4 и 5 мас. %. Интересно, что время релаксации быстро затухающей компоненты испытывает скачкообразное изменение вблизи  $80^\circ\text{C}$ , при этом величина скачка увеличивается с количеством сшивающего агента.

На рис. 6 приведены температурные зависимости времен спин-спиновой релаксации протонов  $T_{2s}$  и  $T_{2l}$  для гелей ПФА-4Н в гексафторбензоле. Для несшитого ПФА-4Н наблюдается единственное время  $T_2$ , которое монотонно возрастает с температурой. В гелях сшитых ПФА-2Н, ПФА-4Н и ПФА-6Н, как и в расплавах, температурные зависимости  $T_{2s}$  и  $T_{2l}$  демонстрируют существование области плато, где значения времен уменьшаются с повышением содержания сшивающего агента. Что касается ПФА-3F, то для этого полимера  $T_2(\text{гель}) \ll T_2(\text{масса})$ . Такое соотношение времен поперечной релаксации протонов, вероятно, обусловлено ассоциацией макромолекул, имеющей место в гексафторбензоле.

Известно [8], что форма спада поперечной протонной намагниченности чувствительна к распределению по длине цепей между узлами сетки. Экспоненциальная форма спада, наблюдавшаяся в расплавах сшитых низших гомологов ряда ПФА- $nR_1$  ( $n = 2, 3$ ), может быть обусловлена, во-первых, достаточно равномерным распределением сшивок и, во-вторых, корреляцией движений основной цепи и боковых групп (отсутствием их независимой динамики и, следовательно, отсутствием значительного различия в подвижности протонсодержащих групп основной и боковой цепей). Появление двух компонент поперечной намагниченности протонов в ПФА-4Н и ПФА-6Н обусловлено проявлением независимой подвижности боковых цепей, включающих группы  $\text{CH}_2$  и концевые группы  $\text{CF}_2\text{H}$ , при достижении ими некоторой длины или определенного числа степеней свободы движения вокруг связей C–C и C–O.

Оценим степень сшивания исследованных полимеров, используя связь этой характеристики с долей остаточных ядерных диполь-дипольных взаимодействий  $Q$ . Величина  $Q$  определяется как

$$Q = \langle \Delta\omega^2 \rangle / \langle \Delta\omega_0^2 \rangle, \quad (2)$$

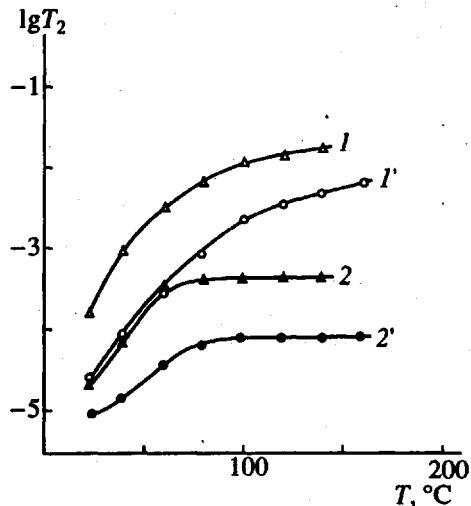


Рис. 2. Зависимость времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  от температуры для ПФА-3F несшитого (1, 1') и сшитого (2, 2') с помощью 2 мас. % аллилметакрилата. Цифры со штрихом соответствуют релаксации ядер  $^1\text{H}$ , без штриха – ядер  $^{19}\text{F}$ .

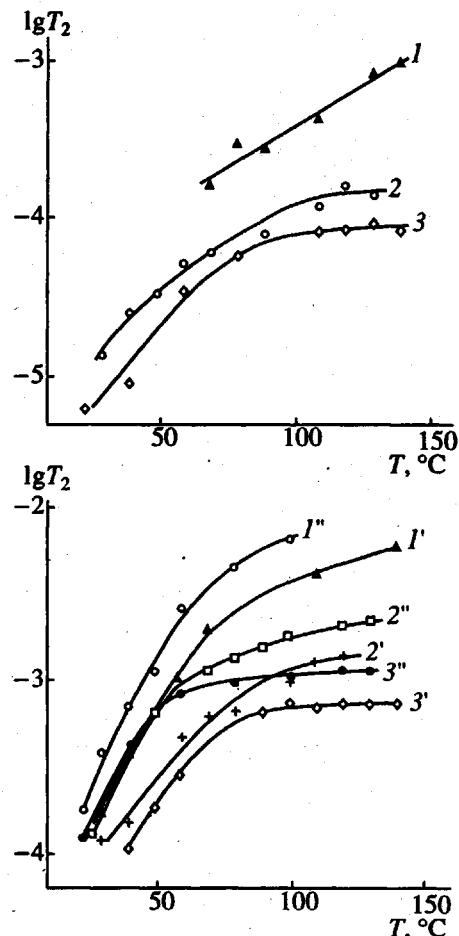


Рис. 3. Температурные зависимости  $T_{2s}$  ядер  $^1\text{H}$  (1-3),  $T_{2l}$  ядер  $^1\text{H}$  (1"-3") и  $T_2$  ядер  $^{19}\text{F}$  (1"-3") для ПФА-4Н в массе. Кривые 1, 1', 1" относятся к несшитому полимеру, 2, 2", 2' и 3, 3", 3" отвечают содержанию сшивающего агента 1 и 3 мас. %.

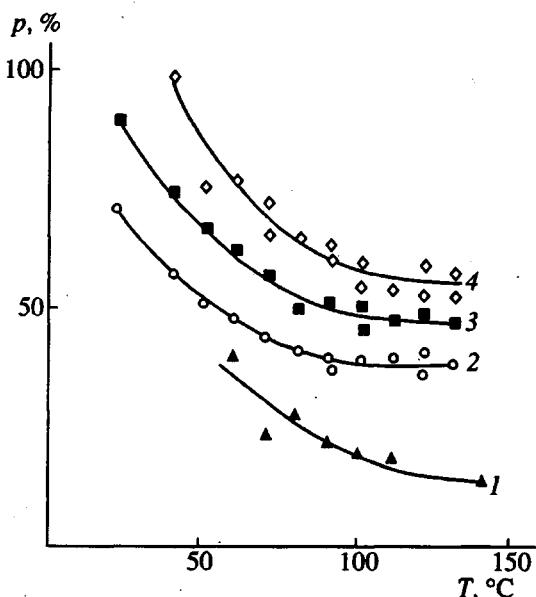


Рис. 4. Температурные зависимости доли  $p$  ядер  $^1\text{H}$  компонент намагнченности с временем релаксации  $T_2$  в ПФА-4Н при содержании сшивающего агента 0 (1), 1 (2), 3 (3) и 5 мас. % (4).

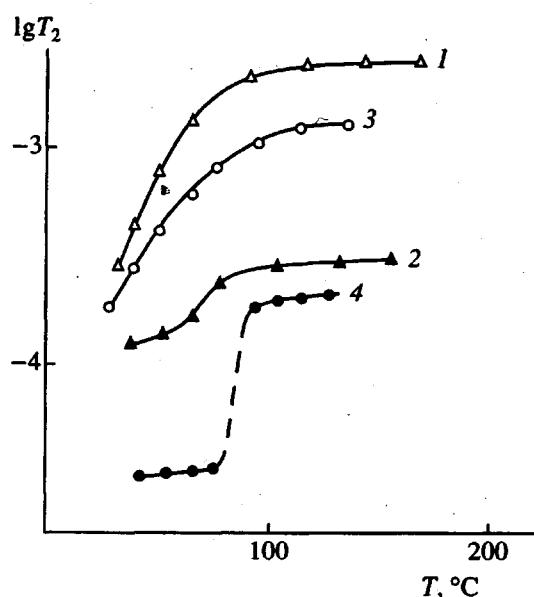


Рис. 5. Температурные зависимости  $T_2$  (1, 3) и  $T_{2s}$  (2, 4) ядер  $^{19}\text{F}$  в ПФА-6Н в массе при концентрации сшивающего агента 4 (1, 2) и 5 мас. % (3, 4).

где  $\langle \Delta\omega^2 \rangle$  и  $\langle \Delta\omega_0^2 \rangle$  — значения второго момента спектра в области высокотемпературного плато и в стеклообразном состоянии соответственно. Согласно работе [1],  $Q = \langle 3 \cos^2(\gamma_{jk})/2 - 1/2 \rangle$ , где  $\gamma_{jk}$  — угол между межъядерным вектором и вектором  $\mathbf{L}$ , соединяющим концы отрезка цепи между узлами сетки. Эта формула определяет параметр порядка, который в данном случае характеризует упорядоченность ориентации межъядерных векторов внутри отрезка цепи. При совпадении ориентации межъядерного вектора с направлением звена цепи величина  $Q$  будет характеризовать среднюю ориентацию звеньев цепи относительно  $\mathbf{L}$  или анизотропию мелкомасштабного движения цепи между узлами сетки. В случае быстрого внутрицепного движения усреднение по движению можно заменить усреднением по конформациям отрезка цепи. Тогда для нахождения  $\langle \cos^2 \gamma_{jk} \rangle$  можно воспользоваться результатами теории оптической анизотропии цепи из жестких свободносочлененных звеньев [9] или для персистентной модели цепи [10]

$$Q = \{ [15x - 26 + (9x + 27) \exp(-x)] [x - 1 + \exp(-x)] \} / \{ 9x [5x/3 - 52x/9 + 214/27 - 2(4+x) \exp(-x) + 2 \exp(-3x)/27] \} \quad (3)$$

Здесь  $x$  — длина цепи, выраженная числом персистентных длин. Для сетчатых полимеров  $x = l/a$  ( $l$  — контурная длина отрезка цепи и  $a$  — персистентная длина).

Рисунок 7 демонстрирует зависимость  $Q$  от  $x$ . Из соотношения (1) следует, что с повышением плотности сшивки ( $x \rightarrow 0$ ) или при увеличении термодинамической жесткости цепи ( $a \rightarrow \infty$ ) параметр  $Q \rightarrow 1$  (случай идеального внутримолекулярного порядка). При достаточно большом  $x$  ( $x > 5$ ) выражение (1) переходит в выражение  $Q = 1/x$ . Этот результат согласуется с зависимостью, полученной Куном и Грюном для свободносочлененной цепи конечной длины [9]. Изменение наклона зависимости  $Q$  от  $x$  в области значений  $x = 3$  отражает изменение ширины распределения  $\cos^2 \gamma_{jk}$  при переходе от плотноситевых сеток к слабоситевым.

При определении величины  $Q$  из экспериментальных данных учитывали, что экспоненциальному спаду поперечной намагнченности соответствует лоренцевая форма резонансной кривой, величина второго момента для которой не может быть определена по причине расходимости соответствующего интеграла. Чтобы обойти это обстоятельство, мы использовали эмпирическое соотношение между величиной  $T_2$  и  $\langle \Delta\omega^2 \rangle$  для лоренцевой кривой с крыльями, усеченными на уровне 2% от максимальной интенсивности, что позволяет получить для  $Q$  следующее выражение:

$$Q = (11.2 / \langle \Delta\omega_0^2 \rangle)^{1/2} / T_2 \quad (4)$$

Второй момент жесткой решетки  $\langle \Delta\omega_0^2 \rangle$  был определен при температуре  $-140^\circ\text{C}$  по кривой спада поперечной намагнченности, имеющей в

хорошем приближении гауссову форму. Полученные значения  $\langle \Delta\omega_0^2 \rangle$  для ядер  $^{1}\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  представлены в таблице. Величины  $x$  были определены графически по значениям  $Q$  для протонов главной цепи. Эффективность сшивания оценивалась как  $\beta = m/m_0$ , где  $m$  и  $m_0$  – мольные доли сшивок и сивающего агента соответственно. Величина  $m$  была рассчитана как  $m = 1/2x_s$ . Термодинамическая жесткость цепи  $\zeta$  рассчитывалась методом, предложенным в работе [11], исходя из значения  $s = 19.8$ , экспериментально определенной из гидродинамических данных для полифторамилметакрилата [12]. Рассчитанные величины представлены в таблице. Благодаря высокой эффективности сшивания и повышенной термодинамической жесткости цепей исследуемые сетчатые полимеры можно отнести к плотно сшитым системам. Поэтому для определения  $\langle \cos^2 \gamma_{jk} \rangle$  были использованы результаты теории оптической анизотропии персистентной модели цепи [10].

Зависимости  $Q$  от  $x$  для основной цепи (ядра  $^{1}\text{H}$ ) и для боковых групп (ядра  $^{19}\text{F}$  и  $^{1}\text{H}$ ) приведены на рис. 7. Как видно, для боковых групп логарифмические зависимости  $Q$  от  $x$  практически линейны и могут быть аппроксимированы функцией  $Q = b/x^d$  ( $Q = 0.33/x^{0.88}$  для  $^{19}\text{F}$  в ПФА-3F;  $Q = 0.084/x^{1.03}$  для  $^{19}\text{F}$  и  $Q = 0.213/x^{1.20}$  для  $^{1}\text{H}$  ( $T_{21}$ ) в ПФА-4H, наконец,  $Q = 0.016/x^{0.97}$  для  $^{19}\text{F}$  ( $T_{21}$ ) и  $Q = 0.023/x^{0.73}$  для  $^{1}\text{H}$  ( $T_{21}$ ) в ПФА-6H). Величина параметра  $b$  уменьшается с длиной боковой группы. Таким образом, пространственная анизотропия движения боковой цепи и коррелированность движения основной цепи и боковой группы уменьшаются с увеличением ее длины. Отметим также, что зависимости  $Q$  от  $x$  для боковых групп в ПФА-4H и ПФА-6H, определенные по релаксации ядер  $^{19}\text{F}$  и  $^{1}\text{H}$  (медленно спадающие компоненты поперечной намагниченности) не совпадают. Это свидетельствует о том, что анизотропия динамики участков боковой цепи, где расположены ядра фтора и протоны, различна.

При выяснении природы медленно спадающей компоненты необходимо учитывать тот факт, что населенности компонент зависят от плотности сшивки. Если эта компонента намагниченности протонов отражает подвижность только боковых групп, населенности компонент не должны зависеть от структуры сетки и быть равными 0.5 (с учетом протона концевой группы  $\text{CF}_2\text{H}$ ). Поскольку  $1 - p$  зависит от плотности сшивки, в медленно спадающую компоненту намагниченности должны вносить вклад протоны свободных концов (основных цепей и боковых групп). Однако с ростом плотности сшивки ( $1 - p \rightarrow 0.5$ ), поэтому можно считать, что в плотно сшитых системах медленно затухающая компонента намагниченности обусловлена преимущественно протонами

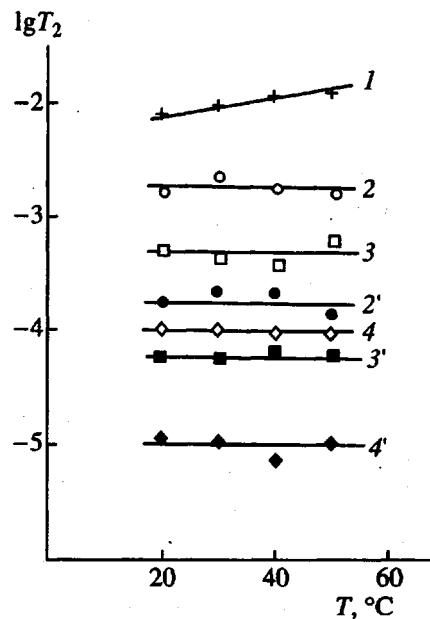


Рис. 6. Температурные зависимости  $T_{21}$  (1 - 4) и  $T_{22}$  (2' - 4') для набухших гелей ПФА-4Н в гексафторбензоле при содержании сивающего агента 0 (1), 1 (2, 2'), 3 (3, 3') и 5 мас. % (4, 4').

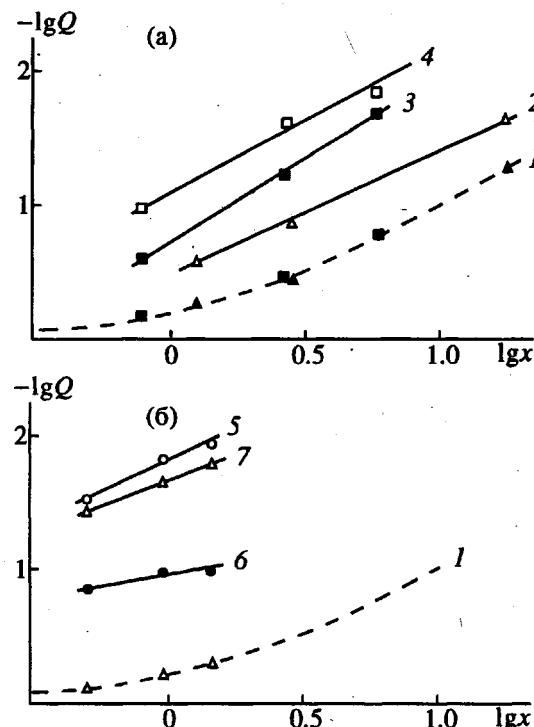


Рис. 7. Логарифмические зависимости обратной величины параметра внутримолекулярного порядка  $Q$  от числа персистентных длин в цепи между узлами сетки  $x$  для основной цепи (1); для ядер  $^{19}\text{F}$  боковых групп в ПФА-3F (2) и ПФА-4H (4); для ядер  $^{1}\text{H}$  в ПФА-4H (3) (а), для ядер  $^{19}\text{F}$  боковых групп (5, 6) и ядер  $^{1}\text{H}$  боковых групп (7) в ПФА-6H (б). Штриховая кривая рассчитана по соотношению (1).

боковых групп, принадлежащих цепям между узлами сетки.

Спин-спиновая релаксация ядер  $^{19}\text{F}$  полностью определяется динамикой боковых групп. При увеличении длины боковой цепи, т.е. в спитом ПФА-6Н, появляются две компоненты намагниченности, релаксирующие с разными временами и имеющие разные параметры анизотропии движения. Так как населенности компонент по ядрам  $^{19}\text{F}$  практически не зависят от плотности сшивания, компонента с большим временем затухания не может быть обусловлена боковыми группами свободных концов цепей. Двухкомпонентность спада поперечной намагниченности, отражающая различие в динамике боковых фторсодержащих групп, может быть обусловлена другими причинами. Известно [13], что с увеличением длины фторзамещенных боковых групп растет их склонность к ассоциации. Поэтому двухкомпонентность спада намагниченности ядер  $^{19}\text{F}$  может отражать различие динамики боковых групп в свободном  $T_{21}$  и в ассоциированном  $T_{2s}$  состояниях, причем последнему соответствует меньшее значение времени спин-спиновой релаксации и большая величина параметра анизотропии движения  $Q$ .

В пользу предположения об образовании ассоциатов свидетельствует скачкообразное изменение времени  $T_{2s}$  ядер  $^{19}\text{F}$  в ПФА-6Н при температуре около  $80^\circ\text{C}$ , которое может быть связано с разрушением ассоциированного состояния. Интересно, что эти эффекты, напоминающие плавление, наблюдаются в достаточно плотно спитых системах при концентрации сшивющего агента 4 - 5 мас. %. Можно думать, что образование сетки стабилизирует упорядоченное состояние боковых групп в ассоциатах.

Рассмотрим с точки зрения возможного образования ассоциатов вид релаксационной кривой поперечной намагниченности протонов в несшитых полимерах, например в ПФА-4Н. При температурах ниже  $100^\circ\text{C}$  релаксационная кривая имеет двухкомпонентный характер, причем населенность  $p$  быстроспадающей компоненты  $T_{2s}$  уменьшается с ростом температуры. Такое релаксационное поведение, аналогичное релаксации в спитом полимере, может быть обусловлено образованием долгоживущих физических узлов (с временами жизни большими, чем время релаксации  $T_{2s}$ ), связанных с межмолекулярной ассоциацией боковых групп. С увеличением темпера-

туры число и время жизни таких межмолекулярных контактов уменьшается,  $p \rightarrow 0$ , а  $T_{2s}$  возрастает. Отметим, что времена релаксации обеих компонент намагниченности в расплавах и гелях ПФА-4Н близки. Это означает, что влияние межцепных контактов одинаковым образом уменьшается при повышении температуры и при набухании полимера в гексафторбензоле, в противоположность сеткам термодинамически более гибкого полибутилакрилата [2], для которого в области плато  $T_{2s}$ (расплава)  $\ll T_{2s}$ (геля). Такое поведение ПФА-4Н объясняется, по-видимому, относительно малым числом контактов в термодинамически более жестких сетчатых полимерах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Готлиб Ю.Я., Лишиц М.И., Шевелев В.А., Лишанский И.С., Баланина И.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
2. Гасилова Е.Р., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1534.
3. Fedotov V.D., Schneider H. Structure and Dynamics of Bulk Polymers by NMR-methods. NMR Basic Principle and Progress. Berlin, 1989. V. 21.
4. Guyonnet R., Cohen-Addad J.P. // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 135.
5. Simon S., Birnstiel A., Schimmel K.-H. // Polym. Bull. 1989. V. 21. P. 235.
6. Гасилова Е.Р., Калюжная Л.М., Шевелев В.А., Френкель С.Я., Синайский А.Г., Черный А.Х. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2419.
7. Будовская Л.Д., Иванова В.Н., Оскар Л.Н., Лукавов С.В., Баклагина Ю.Г., Сидорович А.В., Наследов Д.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 561.
8. Марченков В.В., Хитрин А.К. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 10. С. 1399.
9. Kuhn W., Grun F. // Kolloid-Z. 1942. В. 101. S. 248.
10. Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 3. С. 389.
11. Притыкин Л.М., Аскадский А.А., Гальперн Е.Г., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 24.
12. Ямицков В.И., Фомин Г.А., Сказка В.С., Захарова О.Н., Кириллова И.Г., Тарасова Г.В., Будовская Л.Д., Ростовский В.Н., Иванова В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2713.
13. Будовская Л.Д., Иванова В.Н., Оскар Л.Н., Тихонова Л.Ю., Шаманин В.В., Лаврентьев В.В., Баклагина Ю.Г., Денисов В.М. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 5. С. 1231.

## Anisotropy of Motion of Side Groups in Melts and Gels of Cross-Linked Fluorosubstituted Polyacrylates

E. R. Gasilova, V. A. Shevelev, V. N. Ivanova, and M. I. Bitsenko

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences  
Bol'shoi Pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

**Abstract** –  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  spin–spin relaxation in melts and gels of cross-linked polyfluoroacrylates containing  $nR_1$  groups [where  $n$  is the number of  $\text{CF}_2$  groups in side chains ( $n = 2, 3, 4, 6$ ) and  $R_1$  stands H or F] was studied. It was found that the anisotropy of motion of side chains, which controls the magnitude of residual magnetic dipole–dipole interactions  $Q$  of  $^{19}\text{F}$  nuclei, depends on the degree of cross-linking of the polymer and may be described by an empirical relationship  $Q = b/x^d$  (where  $x$  is the length of the main chain between the two network junctions expressed in term s of persistent length,  $b$  and  $d$  are parameters related to the length of side chain). The anisotropy of motion decreases with an increase in the length of side groups. The appearance of two components in the pattern describing the decay of transverse proton magnetization, as the length of side chains increased to  $n = 4$ , was attributed to the appearance of independent motion of the side groups, whereas the two components that were registered for the decay of transverse magnetization of  $^{19}\text{F}$  nuclei at  $n = 6$  was explained by the tendency of fluorocontaining side chains to association.