

УДК 541.64:543.422.25

# ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СЩИТЫХ ПОЛИФТОРАЛКИЛАКРИЛАТАХ. ЛОКАЛЬНЫЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ<sup>1</sup>

© 1997 г. Ю. Я. Готлиб, И. А. Торчинский, В. А. Шевелев

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

Поступила в редакцию 10.07.97 г.

Принята в печать 14.07.97 г.

Проведен теоретический расчет параметра локальной ориентационной упорядоченности  $Q$  звеньев (или межъядерных векторов  $r_{F-F}$ ) боковых цепей сщитых полифторалкилакрилатов как функции числа  $n$  фторметиленовых групп. Применяется поворотно-изомерная модель боковой цепи с тремя вращательными изомерами вокруг каждой связи (кроме первой связи C–CO) при различных предположениях относительно заторможенности вращения вокруг каждой из них. Расчет проведен при условии полной заторможенности вращения вокруг частично сопряженной связи CO–O. Результаты расчета используются для интерпретации экспериментальных данных по величине  $Q$ , определяемой из температурной зависимости времени спин-спиновой релаксации  $T_2$ . Сопоставление теории с экспериментом приводит к выводу, что для самой короткой боковой цепи ( $n = 3$ ) имеет место сильно заторможенное вращение вокруг всех связей, примыкающих к сложноэфирной группе (*транс*-конформация боковой цепи), при свободном вращении концевой группы CF<sub>3</sub>. Для более протяженной боковой цепи ( $n = 4$ ) рассчитанные значения  $Q$  соответствуют более свободному вращению вокруг связей CH<sub>2</sub>–CF<sub>2</sub> и CF<sub>2</sub>–CF<sub>2</sub> и большей заторможенности вращения вокруг связи O–CH<sub>2</sub> по сравнению со связями фторметиленовой последовательности. Для боковых цепей с  $n = 6$  сопоставление расчетов с экспериментальными данными указывает на равную вероятность всех изомеров, т.е. на свободное вращение вокруг всех связей, кроме связи C–CO.

## ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] для изотропных полимерных сеток (расплавы и гели сщитых полимеров) было установлено наличие остаточных ядерных магнитных диполь-дипольных взаимодействий, проявляющихся, в частности, в существовании высокотемпературной области плато на зависимости времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  от температуры. Мерой остаточных взаимодействий может являться величина второго момента спектра  $\overline{\Delta\omega^2} \sim (1/T_2)^2$  при температурах, отвечающих области плато. Как было показано в работе [1], проявление остаточных ядерных взаимодействий в сщитых полимерах связано с невозможностью полного ориентационного разупорядочения участков цепей между узлами сетки и с наличием корреляций между ориентациями межъядерных векторов в звеньях цепи и вектором  $h$ , соединяющим концы цепей между узлами сетки. Параметр локального порядка  $Q$ , характеризующий степень ориентационной упорядоченности связей или межъядерных векторов, связан с величиной

остаточных ядерных магнитных взаимодействий соотношением

$$Q = (\overline{\Delta\omega^2}/\overline{\Delta\omega_0^2})^{1/2} = \langle(3\cos^2\gamma - 1)/2\rangle, \quad (1)$$

где  $\overline{\Delta\omega_0^2}$  – второй момент жесткой решетки, определяемый из опыта при низких температурах (т.е. при отсутствии движения), а  $\gamma$  – угол между межъядерным вектором выделенной пары ядер и вектором  $h$ .

При исследовании спин-спиновой релаксации ядер <sup>19</sup>F в расплавах и гелях сщитых полифторалкилакрилатов [2, 3], содержащих в боковой цепи от двух до шести фторметиленовых групп, были обнаружены остаточные ядерные магнитные диполь-дипольные взаимодействия ядер <sup>19</sup>F, что указывает на наличие локальной упорядоченности в ориентации звеньев или межъядерных векторов  $r_{F-F}$  в боковых цепях. В этих работах показано, что с увеличением числа фторметиленовых групп в боковой цепи параметр локального порядка  $Q_{\text{бок}}$  уменьшается.

Для полимера с шестью фторметиленовыми группами в боковой цепи обнаружен неэкспоненциальный характер релаксации поперечной намагниченности ядер <sup>19</sup>F. Появляются быстро и

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33833, 96-03-33850) и фонда INTAS (грант 93-2502-ext).

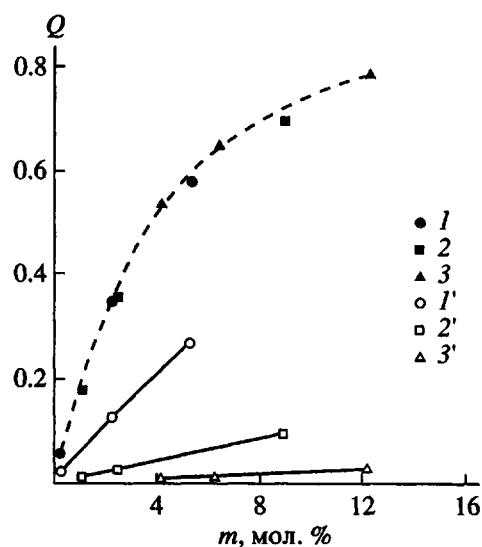


Рис. 1. Зависимость параметра локального ориентационного порядка  $Q$  от степени сшивания  $m$  для звеньев основной цепи (1–3) и для боковых групп (1'–3') ПФА-3F (1, 1'), ПФА-4H (2, 2') и ПФА-6H (3, 3').

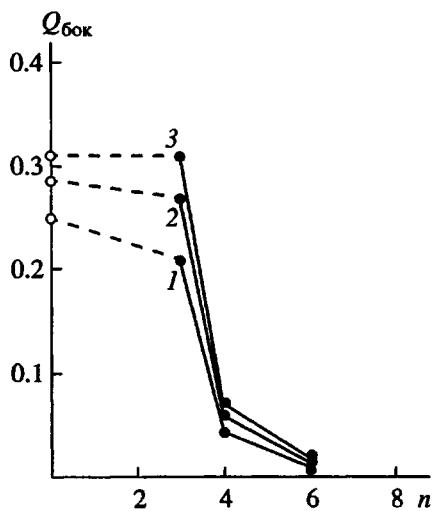


Рис. 2. Зависимость параметра локального ориентационного порядка для боковых цепей  $Q_{\text{бок}}$  от числа  $n$  фторометиленовых групп при степени сшивания 4 (1), 5.2 (2) и 6 моль. % (3). Точки на оси ординат при  $n = 0$  соответствуют значениям  $Q_{\text{осн}}/2$ , т.е. ориентации межъядерных векторов перпендикулярно оси цепи, при тех же степенях сшивания полимеров.

медленно затухающие компоненты намагниченности. Было высказано предположение, что быстрозатухающий компонент связан с менее подвижными, ассоциированными фторометиленовыми группами, склонными к взаимному упорядочению, ведущему для полимергомолога с восемью

фторометиленовыми группами к кристаллизации по боковым цепям [2, 3].

В настоящей работе мы будем рассматривать лишь  $Q_{\text{бок}}$ , определенные по временам спин-спиновой релаксации медленно затухающего компонента намагниченности ядер  $^{19}\text{F}$  для боковых цепей, не входящих в ассоциаты, и не будем рассматривать магнитную релаксацию ядер фтора в боковых цепях, находящихся в ассоциированном состоянии. При интерпретации экспериментальных результатов будем исходить из наиболее естественного предположения о том, что наблюдаемые значения параметра порядка для неассоциированных боковых цепей обусловлены лишь наличием корреляции с упорядоченностью звеньев основных цепей между узлами сетки.

Зависимости параметра локального порядка от числа фторсодержащих групп (связей) в боковой цепи и от ее термодинамической жесткости будут рассмотрены на основе поворотно-изомерной модели боковой цепи. Результаты расчетов параметра  $Q_{\text{бок}}$  будут сопоставлены с экспериментальными величинами, определенными по данным релаксации поперечной намагниченности ядер  $^{19}\text{F}$  для ряда полифторалкилакрилатов (ПФА), содержащих от трех до шести фторометиленовых групп в боковых цепях и сшитых аллилметакрилатом при концентрации сшивящего агента 1–3 мас. % (соответственно ПФА-3F, ПФА-4H, ПФА-6H). Символы F или H обозначают тип атома на конце боковой цепи. На основе этого сопоставления будут высказаны определенные предположения о конформационной микроструктуре боковых цепей в рассматриваемом ряду сшитых полимергомологов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА ОТ ДЛИНЫ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ В ПОЛИФТОРАЛКИЛАКРИЛАТАХ

Экспериментальные значения параметра порядка, полученные в работах [2, 3] для основных цепей между узлами сетки  $Q_{\text{осн}}$  и для боковых цепей  $Q_{\text{бок}}$  полифторалкилакрилатов как функции степени сшивания  $m$  (мольной доли звеньев, образующих сшивку) приведены на рис. 1. В настоящей работе величина  $m = 1/xs$  определялась путем сопоставления экспериментальных значений  $Q_{\text{осн}}$  и зависимости  $Q_{\text{осн}}(x)$ , рассчитанной на основе теории, развитой в работе [4] для персистентной модели полимерной цепи. Здесь  $x = L/a$ , где  $L$  – контурная длина цепи между узлами,  $a$  – персистентная длина. Значения персистентной длины для исследованных полимеров были рассчитаны на основе гидродинамических данных, полученных в работе [5]. Этим значениям отвечает интервал изменения параметра термодинамической жест-

кости  $s$  (числа звеньев в статистическом сегменте, длина которого равна удвоенной персистентной длине) от 15 до 19.

На рис. 1 штриховой линией приведен график зависимости  $Q_{\text{осн}}(m)$ , построенный, согласно работе [4], для среднего значения параметра  $s = 17$ . Видно, что экспериментальные данные для  $Q_{\text{осн}}$ , относящиеся к полимерам с разными значениями  $s$ , удовлетворительно укладываются на эту кривую. Экспериментальные значения  $Q_{\text{осн}}$  получены из данных по релаксации протонов с помощью соотношения (1). При сопоставлении теории и экспериментальных данных предполагалось (см. работу [1]), что межъядерные векторы Н–Н, ответственные за величину  $Q_{\text{осн}}$ , в среднем ориентированы в направлении остова полимерной цепи. Из данных рис. 1 следует, как ранее уже отмечалось, что при постоянной степени сшивания  $Q_{\text{бок}}$  зависит от длины боковой цепи. На рис. 2 приведены зависимости параметра порядка  $Q_{\text{бок}}$  от числа групп  $\text{CF}_2$  при разной плотности сшивания. Отметим характерные особенности представленных результатов.

Значение  $Q_{\text{бок}}$  для наиболее коротких боковых цепей в ПФА-3F в ~2–2.5 раза меньше значения  $Q_{\text{осн}}$ . При переходе от ПФА-3F к ПФА-4H, т.е. при добавлении всего одной связи в боковой цепи, наблюдается резкое уменьшение значения  $Q_{\text{бок}}$  (в 4 раза). При дальнейшем удлинении цепи на две связи (ПФА-6H)  $Q_{\text{бок}}$  уменьшается менее резко, чем при переходе от ПФА-3F к ПФА-4H.

#### РАСЧЕТ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА ДЛЯ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ ПОЛИФТОРАЛКИЛАКРИЛАТОВ

Наблюдаемая на опыте величина параметра порядка при наличии в боковой цепи нескольких межъядерных векторов может быть определена как

$$Q_{\text{бок}} = \left[ \sum_{i=1}^N Q_i^2 / N \right]^{1/2}, \quad (2)$$

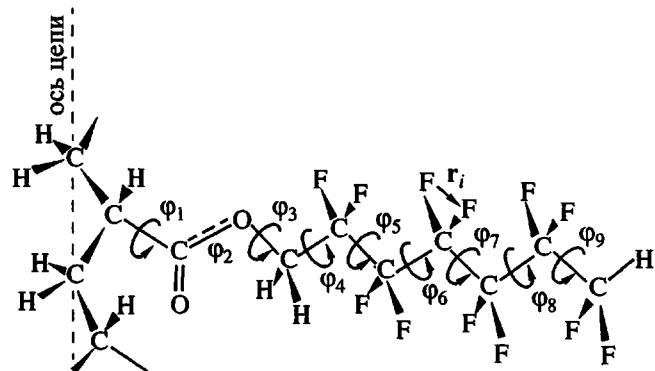
где  $Q_i$  – значение параметра  $Q$  для  $i$ -й группы  $\text{CF}_2$ , а  $N$  – число векторов  $\mathbf{r}_{\text{F-F}}^{(i)}$ . Выражение (2) предполагает аддитивность вкладов парных взаимодействий во второй момент [6]. При расчете параметра  $Q_{\text{бок}}$  будет учитываться ориентация межъядерных векторов ( $\mathbf{r}_{\text{F-F}}$ ), принадлежащих отдельным группам  $\text{CF}_2$ . Ориентации межъядерных векторов для ядер фтора, входящих в разные (соседние и более удаленные) группы  $\text{CF}_2$ , учитываться не будут. Оценки показывают, что вклад их диполь-дипольных взаимодействий во второй момент на порядок (и более) меньше, чем для ядер фтора внутри одной фторметиленовой группы.

Для  $i$ -й группы  $\text{CF}_2$  боковой цепи полимера, входящего в полимерную сетку,

$$Q_i = \langle (3 \cos^2 \gamma_i - 1)/2 \rangle \quad (3)$$

Здесь  $\gamma_i$  – угол между вектором  $\mathbf{r}_{\text{F-F}}^{(i)}$  и вектором  $\mathbf{h}$ , соединяющим концы основной цепи, в которую входит боковая цепь с данной группой. В настоящей работе боковая цепь ПФА моделируется последовательностью жестких связей с тетраэдрическим валентным углом и заторможенным внутренним вращением. Термодинамическую жесткость боковой цепи, которая для данной модели определяется статистическим весом *транс*- и *гоши*-изомеров, удобно характеризовать набором средних косинусов углов внутреннего вращения.

Боковая цепь ПФА-6H, самая длинная из рассмотренных, приведена ниже.



Следует отметить наличие особенностей внутреннего вращения для двух связей: для связи С–СО, примыкающей к основной цепи, и для частично сопряженной связи СО–О. Согласно данным работы [7], связь С–СО в полиметилакрилате характеризуется потенциалом внутреннего вращения, который достаточно хорошо аппроксимируется двумя прямоугольными ямами. Середины этих ям отвечают углам внутреннего вращения  $0$  и  $\pi$ , отсчитываемым от плоскости С–С–Н, перпендикулярной к основной цепи, а ширины ям не превышают  $120^\circ$ . В силу частичной сопряженности внутреннее вращение вокруг второй связи СО–О практически полностью заторможено [8, 9]. Далее предполагается, что при внутреннем вращении вокруг остальных связей реализуются три поворотных изомера (с углами  $0^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $-120^\circ$ ). Нормированные вероятности *транс*-изомеров, левых и правых свернутых изомеров полагаются равными:

$$w_t = 1/(1+2x), \quad w_{\pm g} = x/(1+2x), \quad (4)$$

$$x = \exp(-\Delta F/kT)$$

Здесь  $\Delta F$  – разность, свободных энергий *транс*- и *гоши*-изомеров [10]. Вращения вокруг связей считаются независимыми. Углы внутреннего вращения вокруг последовательных связей С–СО,

CO–CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>–CF<sub>2</sub> и т.д. обозначены φ<sub>1</sub>, φ<sub>2</sub>, φ<sub>3</sub>, … φ<sub>i</sub> соответственно. Для первой связи (C–CO) при усреднении по двум прямоугольным потенциальным ямам конечной ширины Δφ величина ⟨cosφ<sub>1</sub>⟩ = 0. Величина ⟨cos<sup>2</sup>φ<sub>1</sub>⟩ зависит от ширины ямы Δφ. Так, для ямы с Δφ = 120°, ⟨cos<sup>2</sup>φ<sub>1</sub>⟩ равен 0.706, а для ямы с Δφ = 90° – 0.818. Для связи CO–O ⟨cosφ<sub>2</sub>⟩ = ⟨cos<sup>2</sup>φ<sub>2</sub>⟩ = 1. Для остальных связей (CH<sub>2</sub>–CF<sub>2</sub>; CF<sub>2</sub>–CF<sub>2</sub>) ⟨cos<sup>2</sup>φ<sub>i</sub>⟩ и ⟨cosφ<sub>i</sub>⟩ определяются фактором x (см. формулу (4))

$$\langle \cos\varphi_i \rangle = \frac{1-x}{1+2x} \quad (5)$$

$$\langle \cos^2\varphi_i \rangle = \frac{1+(1/2)x}{1+2x}$$

Поскольку между ⟨cosφ<sub>i</sub>⟩ и ⟨cos<sup>2</sup>φ<sub>i</sub>⟩ при заданном x и поворотных изомерах 0, ±120° существует простое соотношение

$$\langle \cos^2\varphi_i \rangle = (1 + \langle \cos\varphi_i \rangle)/2, \quad (6)$$

удобно в качестве варьируемого параметра выбрать ⟨cosφ<sub>i</sub>⟩.

Вектор **h** и векторы  $r_{F-F}^{(i)}$  определены в системе координат (x<sub>0</sub>, y<sub>0</sub>, z<sub>0</sub>), связанной с основной цепью полимера. Ось z<sub>0</sub> направлена вдоль связи C–CO (вокруг которой происходит вращение боковой цепи); ось y<sub>0</sub> – по касательной к контуру основной цепи. В этой системе координат ориентация единичного вектора **e<sub>h</sub>**, направленного вдоль **h**, задается направляющими косинусами-проекциями **e<sub>h</sub>** на оси x<sub>0</sub>, y<sub>0</sub>, z<sub>0</sub>: cosα<sub>x</sub>, cosα<sub>y</sub>, cosα<sub>z</sub> соответственно. Компоненты единичных векторов  $e_r^{(i)}$ , направленных вдоль межъядерных векторов  $r_{F-F}^{(i)}$ , в системе координат x<sub>0</sub>, y<sub>0</sub>, z<sub>0</sub> определяются с помощью матричного преобразования их координат, заданных в их собственной системе, связанной с (i + 1)-й связью в боковой цепи [10]

$$e_r(x_0, y_0, z_0) = A_1 A_2 \dots A_i e_r \quad (7)$$

Здесь

$$A_i = \begin{pmatrix} -\cos\varphi_i \cos\alpha & -\sin\varphi_i & \cos\varphi_i \sin\alpha \\ \sin\varphi_i \cos\alpha & -\cos\varphi_i & -\sin\varphi_i \sin\alpha \\ \sin\alpha & 0 & \cos\alpha \end{pmatrix}$$

– матрица косинусов углов между осями i-й и i + 1 систем координат, φ<sub>i</sub> – угол внутреннего вращения вокруг i-й связи, угол α – дополнительный к валентному. Оси z<sub>i</sub> (i – номер связи) всех систем координат в боковой цепи также направлены вдоль связей C–C. Направления осей y<sub>i</sub> выбраны так, чтобы межъядерные векторы  $r_{F-F}^{(i)}$  были на-

правлены перпендикулярно плоскости соседних связей при транс-конформации боковой цепи. Исключением является ПФА-3F, в концевой группе которого три межъядерных вектора (CF<sub>3</sub>) образуют равносторонний треугольник, плоскость которого перпендикулярна оси вращения – связи CF<sub>2</sub>–CF<sub>3</sub>. Далее предполагается, что для группы CF<sub>3</sub> потенциал внутреннего вращения вокруг указанной связи симметричен (ось симметрии третьего порядка), транс- и гош-положения равновероятны, а средний косинус угла внутреннего вращения равен нулю.

Выражение для величины cos<sup>2</sup>γ<sub>i</sub> находится как квадрат скалярного произведения единичных векторов **e<sub>h</sub>**,  $e_r^{(i)}$ . Величина cos<sup>2</sup>γ<sub>i</sub> выражается через линейные комбинации величин cosα<sub>x, y, z</sub>, sinφ<sub>i</sub>, cosφ<sub>i</sub>, cos<sup>2</sup>α<sub>x, y, z</sub>, sin<sup>2</sup>φ<sub>i</sub>, cos<sup>2</sup>φ<sub>i</sub> и их произведений типа sinφ<sub>i</sub>cosφ<sub>i</sub>cosφ<sub>i</sub>cosφ<sub>i+1</sub> и т.п. Из-за громоздкости полученные выражения не приводятся. При усреднении cos<sup>2</sup>γ<sub>i</sub> по всем углам α<sub>x,y,z</sub>, φ<sub>i</sub> используются соотношения, учитывающие аксиальную симметрию распределения звеньев основной цепи относительно вектора **h** [1]: ⟨cos<sup>2</sup>α<sub>x</sub>⟩ = ⟨cos<sup>2</sup>α<sub>z</sub>⟩ = 1/2(1 – ⟨cos<sup>2</sup>α<sub>y</sub>⟩), ⟨cosα<sub>x</sub>⟩ = ⟨cosα<sub>z</sub>⟩ = 0 и соотношения для средних значений ⟨cosφ<sub>i</sub>⟩, ⟨sinφ<sub>i</sub>⟩, ⟨cos<sup>2</sup>φ<sub>i</sub>⟩, ⟨sin<sup>2</sup>φ<sub>i</sub>⟩ с учетом приведенных выражений (4) для вероятностей транс- и гош-изомеров.

### СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА ОТ ДЛИНЫ БОКОВОЙ ГРУППЫ

На основе изложенной схемы проведены расчеты параметра порядка Q<sub>бок</sub> при различных значениях ⟨cosφ<sub>i</sub>⟩ (или величины x) и ширины ямы для потенциала внутреннего вращения вокруг первой связи боковой цепи. Результаты расчетов были сопоставлены с экспериментальными данными, что позволило определить условия внутреннего вращения, наилучшим образом соответствующие этим данным.

Поскольку экспериментальные зависимости, представленные на рис. 2, имеют сходный характер при разных значениях степени сшивания, для сопоставления теории и эксперимента выбрана одна из них (кривая 3). Для ПФА-3F наилучшее согласие рассчитанных значений Q<sub>бок</sub> с экспериментально определенными получается при значении ⟨cosφ<sub>i</sub>⟩ = 1 для всех связей (кроме отмеченных ранее первых двух, для которых условия внутреннего вращения отличаются от всех остальных), что соответствует транс-конформации боковой цепи. Оптимальное значение Δφ при вращении вокруг первой связи (C–CO) составляет 90°. Для ПФА-4Н наилучшее согласие с экспериментом

получается при следующих значениях параметров: ширина потенциальной ямы для первой связи  $\Delta\phi = 120^\circ$ ,  $\langle \cos\phi_3 \rangle = 0.7$  для третьей связи, вокруг которой происходит вращение группы  $\text{CH}_2$  и  $\langle \cos\phi_i \rangle = 0.4$  для всех остальных связей, вокруг которых вращаются группы  $\text{CF}_2$ . При этом предполагается, что для всех групп  $\text{CF}_2$  условия внутреннего вращения сходные. Таким образом, экспериментальные данные для ПФА-4Н отвечают большей свободе внутреннего вращения боковой цепи. Для ПФА-6Н согласие теории с экспериментом достигается только при предположении о практически свободном внутреннем вращении вокруг всех связей (кроме первых двух), т.е. при  $\langle \cos\phi_3 \rangle = 0.15$  и  $\langle \cos\phi_i \rangle = 0$  для всех остальных. Условия внутреннего вращения для первых двух связей при этом остаются прежними.

Наблюдаемые закономерности поведения  $Q_{\text{бок}}$  при удлинении боковых цепей могут быть объяснены лишь на основе предположений об изменении условий внутреннего вращения во всех звеньях боковых цепей, а не только в их концевых группах. Можно показать, что если условия внутреннего вращения сильно изменяются только для концевых групп боковой цепи, то нельзя получить согласие с экспериментальными данными. Допустим, что при переходе от ПФА-3F к ПФА-4Н условия внутреннего вращения для всех фторметиленовых групп, кроме конечной, остались прежними. Тогда значения  $Q_1$ ,  $Q_2$  и  $Q_3$  для первых трех групп  $\text{CF}_2$  в ПФА-4Н не изменились бы. В этом случае, используя формулу (2), можно установить связь между параметрами  $Q_{\text{бок}}$  для ПФА-3F и ПФА-4Н с учетом изменения сравнительных вкладов от различных групп

$$Q_{\text{ПФА-4}}^2 = (5/4)Q_{\text{ПФА-3}}^2 - (1/2)Q_3^2 + (1/4)Q_4^2 \quad (8)$$

Так как  $Q_3 \leq 0.25Q_{\text{осн}}$ ,  $Q_{\text{ПФА-3}} \sim 0.3$ , а  $0 < Q_4 < 1$ , из формулы (8) следует, что минимальное значение  $Q_{\text{ПФА-4}}$  (при  $Q_4 = 0$ ) равно 0.328, т.е. того же порядка, что и  $Q_{\text{ПФА-3}}$ , и становится еще выше, если  $Q_4 > 0$ , поскольку число межъядерных векторов, которые дают вклад во второй момент (см. выражение (2)), уменьшилось с пяти до четырех. В то же время эксперимент показывает уменьшение  $Q_{\text{бок}}$  в 4 раза. Аналогичный вывод можно сделать относительно вклада концевой группы  $\text{CF}_2\text{H}$ , который не может обусловить уменьшение в 5 раз  $Q_{\text{бок}}$  для ПФА-6Н по сравнению с  $Q_{\text{бок}}$  для ПФА-4Н при сохранении неизменными условий внутреннего вращения в боковых цепях. Следует отметить, что существует ряд косвенных свидетельств того, что условия внутреннего вращения в углеводородных или фторсодержащих участках боковых цепей ПФА изменяются при увеличении числа метиленовых или фторметиленовых групп.

Исследование локальной динамики боковых цепей полиалкилакрилатов методом спин-решеточной релаксации протонов [11] показало, что переход от этильного радикала в боковой цепи, для которого наблюдались лишь вращательные перескоки через барьер концевой группы  $\text{CH}_3$ , к пропильному радикалу или к более длинной метиленовой последовательности приводит к появлению дополнительного релаксационного процесса, связанного с динамикой алкильной части боковой цепи. Данные по спин-решеточной релаксации ядер  $^{19}\text{F}$  [12] аналогичных полимеров менее однозначны, поскольку вращательная локальная динамика концевых групп  $\text{CF}_2\text{H}$  (или  $\text{CF}_3$ ) из-за более высоких барьеров внутреннего вращения такова, что степень разделения релаксационных процессов меньше. Однако вращательная подвижность концевой группы проявляется в обоих случаях. Результаты диэлектрических исследований тех же полимеров [12] при частоте 0.1–100 кГц также свидетельствуют о существовании в полифторалкилакриатах двух перекрывающихся в той или иной мере низкотемпературных релаксационных процессов, связанных с динамикой сложноэфирной и концевых ( $\text{CF}_2\text{H}$  или  $\text{CF}_3$ ) полярных групп. Разделение процессов становится более явным по мере увеличения числа фторметиленовых групп в боковой цепи и соответственно ослабления корреляции в ориентации диполей обоего типа.

Естественно полагать, что увеличение подвижности боковых цепей при их удлинении сопровождается ростом термодинамической гибкости боковых цепей, т.е. уменьшением величины  $\Delta F$ . Нам представляется, что приведенные данные по диэлектрической релаксации и ЯМР находятся в соответствии с результатами, полученными в настоящей работе. Эти данные не противоречат отмеченному выше появлению второго, быстро затухающего компонента поперечной намагниченности ядер фтора, отнесенного к малоподвижным, ассоциированным фторметиленовым группам [2, 3]. Действительно, в силу увеличения равновесной гибкости боковых цепей при их удлинении возникает возможность их переупаковки и ассоциации за счет взаимодействий друг с другом. Приведенные выше данные ЯМР показывают возможность сосуществования в сшитых полифторакрилатах отдельных гибких (как в равновесном, так и в кинетическом смысле) боковых цепей и участков с малоподвижными, ассоциированными боковыми цепями.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Готлиб Ю.Я., Лифшиц М.И., Шевелев В.А., Лишанский И.С., Баланина И.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.

2. Gasilova E.R., Shevelev V.A., Budovskaya L.D., Ivanova V.N. // Int. J. Polym. Mater. 1993. V. 19. № 1/2. P. 41.
3. Гасилова Е.Р., Шевелев В.А., Иванова В.Н., Биценко М.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2013.
4. Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 3. С. 389.
5. Ямщиков 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.
6. Сликтер Ч. // Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1981. С. 92.
7. Григорьева Ф.П., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 5. С. 962.
8. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. С. 200.
9. Van Ruiten J., Meier H.J., Hahn C., Mosell T., Sariban A., Brickmann J. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 7. P. 1555.
10. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
11. Михайлов Г.П., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 11. С. 2442.
12. Борисова Т.И., Будовская Л.Д., Иванова В.Н., Никонорова Н.А., Ростовский Е.Н., Чичагова Е.Р., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2672.

## Nuclear Magnetic Relaxation in Cross-Linked Poly(fluoroalkyl acrylates). Local Orientational Order in Side Chains

Yu. Ya. Gotlib, I. A. Torchinskii, and V. A. Shevelev

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

**Abstract**—The parameter of local orientational order  $Q$  of the side-chain units (or the internuclear vectors  $\mathbf{r}_{F-F}$ ) of the cross-linked poly(fluoroalkyl acrylates) was theoretically calculated as a function of the number  $n$  of fluoromethylene groups. The calculation was performed within the framework of a rotational-isomer model of the side chain with three isomers of rotation about each bond (except the first C-CO bond) under various assumptions concerning the retardation of rotation about each bond. Rotation about a partly conjugated CO-O was assumed to be completely hindered. The results of the calculation were used for the interpretation of experimental data on the  $Q$  values, which were determined from the temperature dependence of the spin-spin relaxation time  $T_2$ . Comparison of the theory with experiment leads to a conclusion that the shortest side chain ( $n = 3$ ) is characterized by strongly retarded rotation about all bonds adjacent to the ester group (*trans* conformation of the side chain) and free rotation of the terminal  $CF_3$  group. The  $Q$  values calculated for a more extended side chain ( $n = 4$ ) correspond to less retarded rotation about the  $CH_2-CH_2$  and  $CF_2-CF_2$  bonds and more retarded rotation about the O-CH<sub>2</sub> bond as compared to the case of bonds in the fluoromethylene sequence. For the side chains with  $n = 6$ , the comparison of theory and experiment indicates equal probability of all isomers, that is the free rotation about all bonds, except the C-CO bond.