

УДК 539.143.43:5 39.199.

**МЕТОД ИМПУЛЬСНОГО ЯМР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ  
СТРУКТУРЫ И ПОДВИЖНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В  
СШИТЫХ И РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ<sup>1</sup>**

Кулагина Т.П., Карнаух Г.Е.

*Институт проблем химической физики РАН,*

*142432, Черноголовка, проспект Семенова, 1,*

*e-mail: tan@icp.ac.ru*

В работе приведен обзор теоретических исследований сигналов ЯМР в сшитых полимерах за последние годы. Показано применение теории для определения топологической структуры и корреляционной функции молекулярной подвижности полимерных цепей непосредственно из ЯМР экспериментов в сшитых и разветвленных полимерах.

***ВВЕДЕНИЕ***

На основе развитой ранее теории сигналов спада свободной индукции (ССИ) и стимулированного эха (СЭ) в линейных и сшитых полимерах [1-5] разработаны методы определения топологической структуры, корреляционной функции молекулярной подвижности полимерных цепей непосредственно из ЯМР экспериментов. Теория позволяет определять доли концевых цепей и цепей, соединенных физическими или химическими узлами, по ССИ и форме линии [4, 5] в разветвленных полимерах. Предложен общий подход для вычисления сигналов спиновых эхо и диффузионного затухания [2], который применен для определения коэффициента диффузии и корреляционной функции молекулярной подвижности в сшитых полимерах. Из сравнения теории и эксперимента определены топологическая

---

<sup>1</sup> Работа выполнена по теме государственного задания № 0089-2014-0021

структура и характер молекулярной подвижности в разветвленных полиметилметакрилатах.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### *Теория ССИ в шитых и разветвленных полимерах*

Для анализа влияния молекулярных движений на ССИ в полимерной сетке использовалась корреляционная функция, характеризующая три типа движений отдельной цепи [1]:

$$k_m(\tau, \theta, N) = (1 - \alpha) k_1(\tau) + \alpha k_2(\tau) + k_3(\theta, N), \quad (1)$$

где  $k_1(\tau)$  – корреляционная функция Бломбергена-Парселла-Паунда, характеризующая мелкомасштабные движения полимерной цепи,  $k_2(\tau)$  – корреляционная функция Каргина-Слонимского-Рауза, характеризующая крупномасштабные движения сегментов полимерной цепи,  $k_3(\theta, N)$  – корреляционная функция, характеризующая движение цепи с закрепленными концами;  $N$  – длина цепи между узлами, выраженная в единицах длины статистического сегмента,  $\theta$  – угол, между направлением магнитного поля и радиус-вектором цепи между узлами,  $\alpha$ -доля крупномасштабного движения. Отметим, что все формулы в работе приведены для безразмерного времени  $t = t^* \omega_{loc}$ , где  $\omega_{loc}$  – локальное поле.

Спад свободной индукции в полимерных сетках представляется в виде произведения:

$$G(t) = G_1(t)G_2(t)G_3(t), \quad (2)$$

где  $G_1(t)$ ,  $G_2(t)$  описываются в модели Андерсона-Вейсса с соответствующей корреляционной функцией.

Ранее было показано, что медленно спадающая компонента ССИ является сигналом от цепей, расположенных под магическим углом относительно направления магнитного поля [1], а начальный участок зависит от распределения цепей по длинам  $P(N)$ .

В работе [1] показано, что ССИ для отдельной цепи можно описать функцией:

$$g_3(N_c, \theta, t) = \exp \left[ -\omega_{loc}^2 (3 \cos^2 \theta - 1)^2 t^2 \frac{\ln N_c}{N_c^2} \right] \quad (3)$$

В дальнейшем будем использовать обозначение  $N = \frac{N_c}{\sqrt{\ln N_c}}$

Чтобы вычислить ССИ для всего образца, необходимо усреднить (3) по распределению  $P(N)$  всех цепей по длинам между узлами и по углам:

$$G_3(t) = \int_1^N \int_0^{\pi/2} g(N, \theta, t) P(N) d \cos \theta dN \quad (4)$$

Для неориентированного полимера распределение по углу  $\theta$  изотропно.

В работе [1] показано, что при  $t/N \gg 1$  асимптотическое поведение  $G_3(t)$  имеет вид:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G_3(t) = \sqrt{\frac{6}{\pi}} \frac{N_0}{t} \quad (5)$$

где  $N_0$  – средняя длина цепи между узлами. Распределение по длинам цепей между узлами  $P(N)$  является аналогом молекулярно-массового распределения (ММР) в полимерных сетках.

На основе предложенной модели ССИ линейных полимеров [3]  $G(t)$  можно представить в виде суммы спадов свободной поляризации от цепей со свободными концами  $G_0(t)$  (средняя длина цепи  $N_0$ ) и от цепей, концы которых закреплены  $G_c(t)$ :

$$G(t) = (1 - p)G_0(t) + pG_c(t), \quad (6)$$

где  $p = N_0 / N_{0c}$  – доля цепей, соединенных физической сеткой, со средней длиной цепи между зацеплениями  $N_{0c}$ .

***Теория сигналов стимулированного эха с градиентом магнитного поля***

В работе [2] предложен общий подход для вычисления сигналов спиновых эхо, полученных методом стимулированного эха при воздействии на спиновую систему последовательности трех РЧ импульсов. При этом наблюдаются пять сигналов спиновых эхо (эхо 1-5) в моменты времени:

$$2\tau_1, \tau_2 + 2\tau_1, 2\tau_2, 2\tau_2 + \tau_1, 2\tau_2 + 2\tau_1,$$

где  $\tau_1$  – промежуток времени между первым и вторым импульсами,  $\tau_2$  – промежуток времени между вторым и третьим импульсами.

По теории спиновых эхо [2] амплитуда  $i$ -того сигнала эха  $A_{id}$  ( $1 \leq i \leq 5$ ) связана со средним квадратом случайного изменения фазы  $\langle \delta^2 \varphi_i \rangle$  вследствие изменения локального магнитного поля на спине ядра соотношением

$$A_{id} = \exp \left[ -\frac{1}{2} \langle \delta^2 \varphi_i \rangle \right] \quad (7)$$

Для определения связи  $\langle \delta^2 \varphi_i \rangle$  со средним квадратом смещения ядер получены формулы, справедливые для любых случайных процессов [2]:

$$\langle \delta^2 \varphi(t_1, t_2) \rangle = \frac{\gamma^2 g^2}{6} \left( (t_2 - t_1) \int_{t_1}^{t_2} \langle S^2(t') \rangle dt' - \int_0^{t_2 - t_1} (t_2 - t_1 - t') \langle S^2(t') \rangle dt' \right)$$

где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение для данного ядра,  $g$  – градиент магнитного поля,  $\langle S^2(t) \rangle$  – средний квадрат диффузионного смещения задается уравнением:

$$\langle S^2(t) \rangle = 2 \langle V^2(0) \rangle \int_0^t (t-t') k(t') dt' \quad (8)$$

где  $\langle V^2(0) \rangle$  – дисперсия скорости диффузии,  $k(t)$  – корреляционная функция. Обозначив

$$F(t) = \int_0^t (t-t') \langle S^2(t') \rangle dt',$$

получим формулу для вычисления сигнала стимулированного эха:

$$A_{2d} = \exp \left[ -\frac{\gamma^2 g^2}{6} (F(2\tau_1 + \tau_2) + F(\tau_2) - 2F(\tau_1 + \tau_2) - 2F(\tau_1)) \right] \quad (9)$$

Теория была применена для расчета стимулированного эха с градиентом магнитного поля и определения коэффициента самодиффузии  $D$  в сшитых полимерах, которая показала логарифмическую зависимость  $D$  от средней длины полимерной цепи между узлами  $N_0$ :

В высокотемпературном случае из асимптотики (5) при  $t/N \gg 1$  получаем для редкосшитых полимеров

$$\langle S^2(t) \rangle \sim (-\ln G_3(t)) = \ln t - \ln N_0 \quad (10)$$

Согласно (10) для достаточно длинных полимерных цепей при  $t/N_0 \gg 1$  среднеквадратичное смещение  $\langle S^2(t) \rangle$  растет как  $\ln t$ . Учитывая нелинейный характер зависимости  $\langle S^2(t) \rangle$  от  $t$ , для сравнения с экспериментом расчет  $D$  проводили при достаточно большом времени, где наблюдается условно линейная зависимость  $\langle S^2(t_d) \rangle$  от  $t$  и выполняется условие  $t/N_0 \gg 1$ . В этом случае  $D \sim \text{const} - \ln(N_0)$ . Сравнение теоретических и экспериментальных данных показало хорошее соответствие [2].

### ***Методы определения корреляционной функции***

В работе представлены два метода определения корреляционной функции молекулярной подвижности полимерных цепей непосредственно из ЯМР экспериментов на основе теории сигналов спада свободной индукции (ССИ) и стимулированного эха (СЭ) [5]. С помощью формулы (7) и теории [2] был получен сигнал стимулированного эха без градиента магнитного поля, который наблюдается в момент времени  $\tau_2 + 2\tau_1$ :

$$\begin{aligned} A_2(\tau_1, \tau_2) = \\ = \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( 2 \langle \delta^2 \varphi(\tau_1) \rangle - \langle \delta^2 \varphi(\tau_2 + 2\tau_1) \rangle + 2 \langle \delta^2 \varphi(\tau_2 + \tau_1) \rangle - \langle \delta^2 \varphi(\tau_2) \rangle \right) \right] \end{aligned} \quad (11)$$

В случае, когда  $\tau_1 \ll \tau_2$ , разлагая в ряд показатель экспоненты в формуле (11) в окрестности  $\tau_2 + \tau_1$  по степеням  $\tau_1$ , получаем:

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2}(2\langle\delta^2\varphi(\tau_1)\rangle-\langle\delta^2\varphi(\tau_2+2\tau_1)\rangle+2\langle\delta^2\varphi(\tau_2+\tau_1)\rangle-\langle\delta^2\varphi(\tau_2)\rangle)= \\
& =-\frac{1}{2}\left(2\langle\delta^2\varphi(\tau_1)\rangle-\langle\delta^2\varphi(\tau_2+\tau_1)\rangle-\langle\delta^2\varphi(\tau_2+\tau_1)\rangle'\tau_1-\frac{1}{2}\langle\delta^2\varphi(\tau_2+\tau_1)\rangle''\tau_1^2+\right. \\
& \left.+2\langle\delta^2\varphi(\tau_2+\tau_1)\rangle-\langle\delta^2\varphi(\tau_2+\tau_1)\rangle+\langle\delta^2\varphi(\tau_2+\tau_1)\rangle'\tau_1-\frac{1}{2}\langle\delta^2\varphi(\tau_2+\tau_1)\rangle''\tau_1^2\right)= \\
& =-\langle\delta^2\varphi(\tau_1)\rangle+k(\tau_2+\tau_1)\tau_1^2
\end{aligned} \tag{12}$$

Следовательно, в рассматриваемом случае

$$A_2(\tau_1, \tau_2) = G^2(\tau_1) \exp\left[k(\tau_2 + \tau_1)\tau_1^2\right] \tag{13}$$

Из формулы (13) следует, что корреляционная функция имеет вид:

$$k(\tau_2 + \tau_1) = \frac{1}{\tau_1^2} \ln \frac{A_2(\tau_1, \tau_2)}{G^2(\tau_1)} \tag{14}$$

в дальнейших расчетах значения  $\tau_1$  являются неизменными, поэтому функции  $A_2$  и  $k$  являются функциями одной переменной.

В предположении, что сигнал ССИ  $G(t)$  можно описать в модели Андерсона-Вейсса:

$$G(t) = \exp\left[-\frac{1}{2}\langle\delta^2\varphi(t)\rangle\right] = \exp\left[-\int_0^t (t-t')k(t')dt'\right] \tag{15}$$

из формулы (14) получим следующее выражение для  $k(t)$ :

$$k(t) = (-\ln G(t))'' \tag{16}$$

В работе [5] проведены расчеты ССИ и СЭ и определен вид корреляционной функции при различной средней длины цепи  $N_0$  между узлами полимерной сетки и различной функции распределения цепей по длинам. Проведено сравнение функций, полученных двумя способами, показано хорошее совпадение функций  $k(t)$ . Расчеты показали, что при гауссовом распределении цепей по длинам функция  $k(t)$  широкая, а при экспоненциальном распределении - функция  $k(t)$  имеет ярко выраженный узкий пик в отрицательной области (Рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

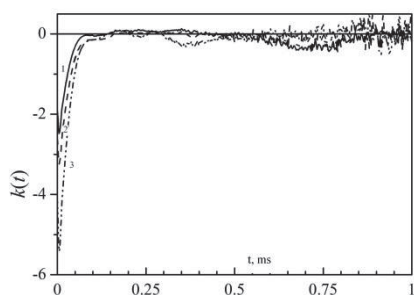


Рис. 1. Корреляционная функция, вычисленная из экспериментальных ССИ для образцов В6, В13, В15.

Метод применен для изучения процессов структурообразования (формирование узлов разветвления и концевых цепей) в разветвленных полиметилметакрилатах (ПММА) с различной молекулярной массой, синтезированных с помощью радикальной сополимеризации ММА с диметакрилатом этиленгликоля (ДМЭГ) (разветвитель) в толуоле в присутствии 1-декантиола (ДТ) (ограничитель роста цепей), полученные из реакционных смесей ММА:ДМЭГ:ДТ мольного состава 100:1:1 (В1), 100:5:5 (В3), 100:15:15 (В6), 100:8:8 (В4), 100:8:7 (В13), 100:8:6 (В14), 100:8:5 (В15).

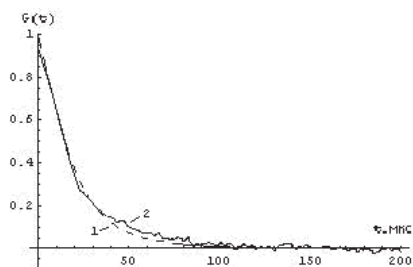


Рис. 2. Теоретический (1) и экспериментальный (2) ССИ в образце В6.

Из сравнения теории с экспериментами (рис. 2) определена топологическая структура сополимеров, найдены значения средней длины полимерной цепи между узлами, характерное время корреляции, корреляционная функция молекулярной подвижности цепей. Для всех образцов рассчитана корреляционная функция по формуле (14) с помощью параметров, определенных из сравнения с экспериментами. Показано, что в исследованных сополимерах молекулярно-массовое распределение цепей между узлами ветвления является экспоненциальным (рис. 1), и концевые цепи слабо влияют на сигналы ЯМР [5]. На рисунке 1 приведена корреляционная функция, полученная из экспериментального ССИ для образцов В6, В13, В15 по формуле (16). Из рисунка видно, что полученная функция соответствует экспоненциальному ММР, т.е. узлы ветвления распределены в образцах неравно-

мерно.

мерно. Сравнение с расчетами  $k(t)$  из стимулированного эха по формуле (14) показало хорошее соответствие.

Предложенная в работе теория позволяет определять топологическую структуру и корреляционную функцию молекулярных движений в сшитых и разветвленных полимерах непосредственно из наблюдаемых сигналов ЯМР.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кулагина Т.П., Марченков В.В., Провоторов Б.Н. // Высокомолек. соед. (А). 1989. Т.31. №2. С.381.
2. Кулагина Т. П., Карнаух Г. Е., Кузина А. Н., Смирнов Л. П. // Химическая физика. 2013. Т.32. С.62.
3. Кулагина Т.П., Варакина В.А., Кузина А.Н. // Доклады Академии Наук. 2012. Т.444. №3. С.270
4. Кулагина Т.П., Курмаз С.В., Грачев В.П., Тарасов В.П. // Известия АН, Сер. Хим., 2011. №7. С.1475.
5. Кулагина Т.П., Карнаух Г.Е., Курмаз С.В., Вяселев О.М. // Известия АН. Сер. Хим.. 2016. С.2494.