

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

I. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
В РАЗЛИЧНЫХ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ ФОРМАХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, А. И. Кольцов,
А. С. Хачатуров*

В предыдущей нашей работе [1] были опубликованы первые результаты исследования методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) полиметилметакрилата (ПММА), в которых был изучен температурный ход ширины линии ЯМР для атактического и изотактического ПММА.

После этой публикации были проведены аналогичные исследования для синдиотактического ПММА в температурном интервале от 20 до 240°. Результаты в сопоставлении с ранее полученными данными представлены на рис. 1.

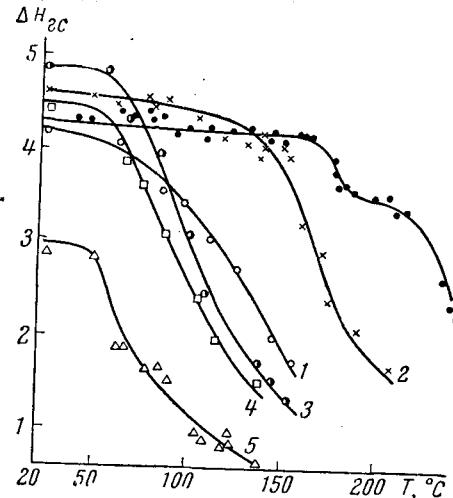


Рис. 1

Рис. 1. Ширина резонансных линий для полиметилметакрилата в зависимости от температуры:

1 и 2 — атактический ПММА радикальной полимеризации; 3, 4 и 5 — изотактический ПММА катализической полимеризации; 6 — синдиотактический ПММА катализической полимеризации

Рис. 2. Зависимость второго момента $\Delta\bar{H}^2$ от температуры для полиметилметакрилата: 1 и 2 — атактический ПММА; 3, 4 и 5 — изотактический ПММА; 6 — синдиотактический ПММА

Кроме того, для всех исследованных нами образцов ПММА, для всех температур, при которых записывались производные контуров линий ЯМР, были вычислены (по этим контурам) вторые моменты $\Delta\bar{H}^2$ [2]. Результаты приведены на рис. 2.

Величина $\Delta\bar{H}^2$ для всех образцов уменьшается при достаточном повышении температуры. Это соответствует увеличению подвижности макро-

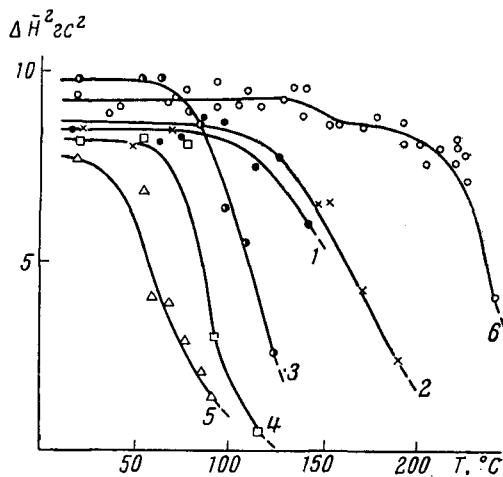


Рис. 2

молекул. При этом характер температурного хода вторых моментов существенно различен для трех стереоизомерных форм полимера.

Кривые температурного хода второго момента для стереорегулярных форм ПММА имеют более резкий излом в области T_c , чем у атактического ПММА.

Излом кривых для атактических образцов наблюдается при температуре 100—120°, что хорошо согласуется с данными Синотта [3]; для изотактических — при 50—70° и для синдиотактического — при температуре, превышающей 200°. С этим согласуются более низкие для изотактического ПММА значения температур размягчения, а также данные о диэлектрических потерях и двойном лучепреломлении. С другой стороны, эти факты представляются неожиданными — естественно было бы предполагать, что увеличение упорядоченности цепей должно приводить к более жесткой упаковке в блоке и уменьшать подвижность макромолекул.

Промежуточное положение кривых $\Delta\bar{H}^2(T)$ для атактического ПММА можно объяснить, если считать атактический полимер сополимером или своего рода смесью двух регулярных форм: синдио- и изотактического ПММА.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, А. И. Колцова,
А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., 1, 1048, 1959.
2. T. H. Van Vleck, Phys. Rev., 74, 1168, 1948.
3. K. M. Sinott, J. Polymer Sci., 42, 139, 1960.

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE STUDIES OF POLYMERS.

I. THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF MOLECULAR MOBILITY IN DIFFERENT STEREOISOMERIC FORMS OF POLYMETHYLMETHACRYLATE

*N. M. Bazhenov, M. V. Volkenshtein, A. I. Koltssov,
A. S. Khachaturov*

Summary

The width of the NMR lines of syndiotactic polymethylmethacrylate has been investigated over the range 20 to 240°C. The second moments $\Delta\bar{H}^2$ for the syndio-iso- and atactic PMMA specimens investigated have been calculated. The $\Delta\bar{H}^2(T)$ curves for PMMA have a less sharp break in the glass transition region than the stereoregular polymers. The intermediate position of the curves for atactic PMMA may be explained by considering the latter to be a mixture, as it were, of both stereoregular forms.