

678.746 + 539.199

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

III. ПОДВИЖНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИГАЛОГЕНОСТИРОЛОВ

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

Исследование релаксационных, кинетических свойств полимерных цепей, т. е. исследование подвижности макромолекул и их частей, представляет существенный практический интерес, так как именно эти факторы определяют важнейшие свойства полимеров в блоке: их высокозластичность, прочность и теплостойкость.

Изучение подвижности макромолекул полигалогеностиролов проводится нами совместно с лабораторией Г. П. Михайлова, изучающей релаксационные явления методом диэлектрических потерь. В лаборатории Г. П. Михайлова при изучении поли-2-фтор-5-метилстирола (ПФМС) был обнаружен один максимум диэлектрических потерь, тогда как структура полимера позволяла ожидать два пика, соответствующих дипольно-радиальным и дипольно-эластическим потерям. Наблюдаемая зависимость $\operatorname{tg} \delta (T)$ характеризуется некоторой асимметрией пика, однако диэлектрическими измерениями разделить два максимума не удается. Последующее изучение полимера методом ЯМР, обнаружившее наличие второго (кроме обычного стеклования) перехода на кривой температурной зависимости вторых моментов линии резонанса на фторе (см. рис. 1), дало основания рассматривать упомянутую асимметрию кривой $\operatorname{tg} \delta (T)$ [1] как наложение максимумов, соответствующих релаксационным процессам. Предпринятые нами исследования температурного хода второго момента ЯМР для поли-2-фтор-5-метилстирола были проведены на ядрах фтора и водорода и имели основной целью решение вопроса о характере двух указанных релаксационных процессов. Протонный резонанс обычно дает общую информацию о внутренней подвижности макромолекул. Однако в данном случае наличие тяжелых боковых групп, содержащих по одному атому фтора, позволило сделать однозначные заключения не только о характере подвижности полимерных молекул в целом и отдельно их боковых привесков, но и получить данные о конфигурации полимерной цепи.

Изучение подвижности макромолекул полимеров ЯМР в некоторых смежных с нашими исследованиями случаях проводилось рядом авторов [2—4].

Экспериментальная часть

Для проведения измерений был усовершенствован спектрометр ЯМР, построенный нами ранее и описанный в первой статье этой серии [5]. В автодинном датчике применена более тонкая регулировка обратной связи, что облегчает получение слабых колебаний вблизи порога генерации, где чувствительность автодина максимальна.

Фазовый детектор Шустера заменен схемой Волкова [6] с предшествующим паразальным каскадом. Это привело к существенному улучшению стабильности выходного напряжения. Для линейного изменения магнитного поля вместо неудобного в эксплуатации реохорда используется низкочастотный генератор типа НГПК в режиме треугольных колебаний. Максимальный период колебаний НГПК составляет 10 сек., что во многих случаях наблюдения сигналов ЯМР оказывается недостаточным. Поэтому введением дополнительных емкостей в генераторный каскад НГПК была увеличена его постоянная времени и таким образом наибольший период

колебаний доведен до $1,5 \cdot 10^3$ сек. При этом линейность по времени выходного напряжения генератора не ухудшилась. Амплитуду и период треугольных колебаний можно плавно менять во всем возможном диапазоне. Максимальная амплитуда напряжения НГПК соответствует размаху колебаний напряженности магнитного поля в 55 гс.

Применены симметрично установленные на полюсные наконечники магнита модуляционные и сместительные катушки.

Обмотка печки сделана высокоомной, что позволило для ее питания вместо аккумуляторов применить стабилизированный выпрямитель ВС-12.

Таким образом, были улучшены важные характеристики спектрометра: чувствительность, стабильность выходного напряжения, линейность развертки поля и удобство в эксплуатации. Это дало возможность записывать слабые сигналы ЯМР на ядрах фтора в ПФМС с достаточно хорошими воспроизводимостью и отношением сигнала к шуму. Исследованный ПФМС [1] * имел аморфную структуру и температуру размягчения, определенную термомеханическими испытаниями, около 111° . Образцы для измерений готовили в виде цилиндров, диаметром 6 мм и высотой 12 мм, путем прессования порошка ПФМС под давлением порядка 5000 кГ/см.

Результаты измерений

Образцы исследовали в температурной области от 20 до 125° . Кривые температурной зависимости ширины линии ЯМР поглощения — $\Delta H(T)$ в ПФМС для протонного резонанса и резонанса на ядрах фтора даны на рис. 1. На рис. 2 приведены соответствующие кривые для вторых моментов $\overline{\Delta H}_H^2(T)$ и $\overline{\Delta H}_F^2(T)$.

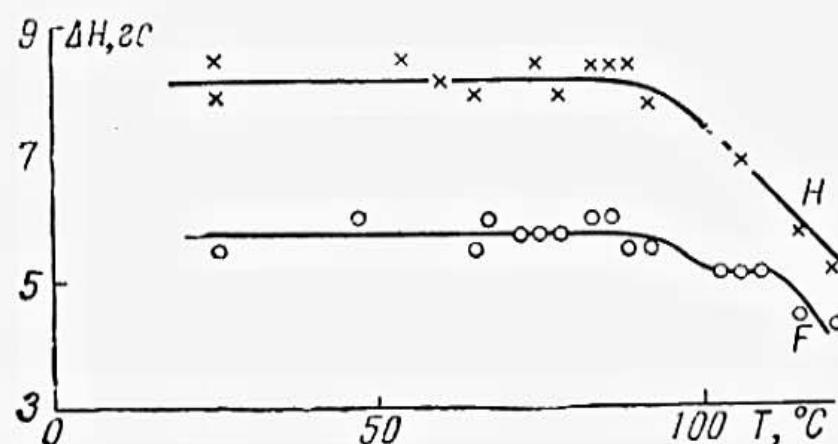


Рис. 1. Зависимость ширины линии ЯМР-поглощения от температуры для ПФМС:
Н — протонный резонанс; F — резонанс на ядрах фтора

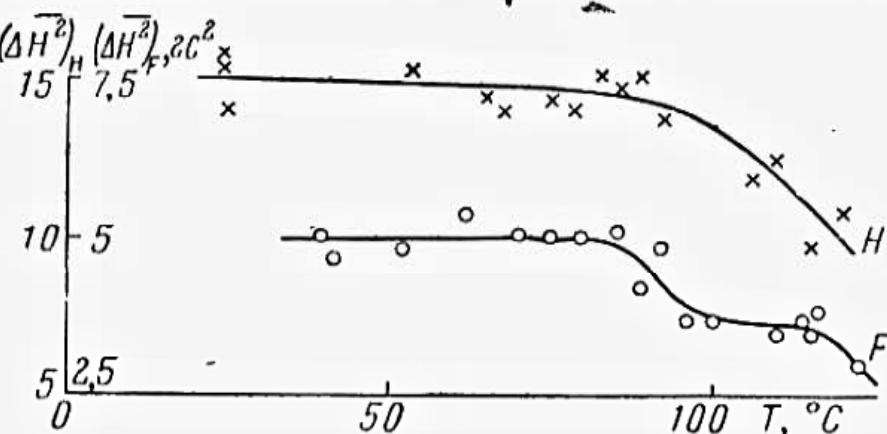


Рис. 2. Зависимость второго момента от температуры для ПФМС:
Н — протонный резонанс; F — резонанс на ядрах фтора

В отличие от ΔH_H и ΔH_H^2 , которые плавно уменьшаются начиная с $\sim 80^\circ$, ΔH_F и ΔH_F^2 уменьшаются двумя четко выраженнымами ступенями: при 85 и 115° . Переход при 115° является тривиальным, поскольку

* ПФМС синтезирован А. Ф. Докукиной в лаборатории М. М. Котона в Ленинградском политехническом институте.

при этой температуре ПФМС размягчается. Экспериментальные значения ширины линии ΔH и вторых моментов $\overline{\Delta H^2}$ приведены ниже

$T^\circ \text{ C}, \dots$	20 — 80	90 — 110
$\Delta H_F, \text{ гаусс} \dots$	$5,8 \pm 0,3$	$5,3 \pm 0,3$
$\Delta \overline{H^2}_F, \text{ гаусс}^2 \dots$	$5,0 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,3$
$\Delta H_H, \text{ гаусс} \dots$	$8,2 \pm 0,3$	—
$\Delta \overline{H^2}_H, \text{ гаусс}^2 \dots$	$15,2 \pm 0,5$	—

Обсуждение результатов

Сравнивая экспериментальные значения вторых моментов с теоретически вычисленными по формуле Ван-Флека [7] для жесткой решетки и по формулам, выведенным для моделей с движущимися группами ядер [8, 9], можно получить данные о структуре молекул и молекулярном движении.

Когда имеется два сорта ядер с магнитными моментами, отличными от нуля, формула Ван-Флека для жесткой решетки имеет следующий вид:

$$\Delta \overline{H^2} = \frac{3}{2} \frac{I(I+1)\mu^2}{I^2} \frac{1}{N} \sum_{j,k} M_{j,k}^2 + \frac{1}{3} \frac{I_f(I_f+1)\mu_f^2}{I_f^2} \frac{1}{N} \sum_{j,f} M_{j,f}^2, \quad (1)$$

где

$$M_{j,k} = \frac{3 \cos^2 \theta_{j,k} - 1}{r_{j,k}^3}.$$

Здесь применены следующие обозначения: I и μ — спин и магнитный момент резонирующих ядер, I_f и μ_f — спин и магнитный момент ядер, не находящихся в состоянии резонанса, N — в случае полимеров число резонирующих ядер в повторяющейся группе атомов, например, в мономерном звене, $r_{j,k}$ — межъядерные расстояния, $\theta_{j,k}$ — угол, образуемый межъядерным вектором с направлением постоянного внешнего магнитного поля. Индексы j и k относятся к резонирующему ядрам, индекс f — к ядрам второго вида.

В случае аморфных или поликристаллических веществ $M_{j,k}^2$ и $M_{j,f}^2$ усредняются по всем направлениям в пространстве. При наличии молекулярного движения $M_{j,k}$ и $M_{j,f}$ в формуле (1) должны быть заменены их усредненными значениями по всем положениям, принимаемым парой ядер в процессе движения.

Выбор возможных моделей. Наличие массивных радикалов в ПФМС стерически запрещает многие конформации (поворотные изомеры) полимерной цепи. Возможными конформациями являются те, в которых массивные группы атомов достаточно далеки друг от друга. На основании ряда работ о строении полимерных цепей [10—12] были отобраны и рассмотрены следующие возможные поворотные изомеры: плоская синдиотактическая цепочка и спиральная изотактическая цепь с углами поворота вокруг С — С-связей основной цепи $0^\circ, 120^\circ, 0^\circ, 120^\circ$ и т. д.

Величины вторых моментов зависят также от ориентации радикалов в пространстве. По стерическим соображениям наиболее вероятным для обеих конформаций является такое положение радикала (дизамещенный фенил), когда его плоскость перпендикулярна плоскости трансцепочки. При этом радикал может быть ориентирован двояко: положение a , как показано на рис. 3, a , и положение b , когда радикал повернут на 180° (рис. 3, b). В соответствии с этим рассчитываются цепи вида aa, bb и ab .

В расчетах использовались следующие значения длин связей: $r_{\text{C-C}} = 1,54 \text{ \AA}$, $r_{\text{C-F}} = 1,34 \text{ \AA}$, $r_{\text{C-H}} = 1,08 \text{ \AA}$, $r_{\text{C-C}} = 1,39 \text{ \AA}$ (в фенильном

кольце). Углы между связями в основной цепи и метильной группе полагаются тетрагональными, а в радикале — 120° .

$\Delta\bar{H}_F^2$ для возможных конформаций при отсутствии молекулярного движения. В нашем случае второй момент вычисляется по следующей формуле:

$$\Delta\bar{H}_F^2 = 634 \cdot r_F^{-6} + 159 \cdot \sum_i r_{H_i}^{-6}, \quad (2)$$

где r_{H_i} — расстояние между ядром фтора и i -тым протоном, r_F — расстояние между ядрами фтора соседних звеньев цепи. ΔH_F^2 удобно записать в виде суммы вкладов различных групп ядер. При этом не учитывается взаимодействие ядер, расстояние между которыми превышает 5 Å.

$$\Delta\bar{H}_F^2 = S_B + S_H + S_{CH_2} + S_{B'} + S_{H'} + S_{CH'_2} + S_F. \quad (3)$$

Первые три члена являются вкладами протонов фенильной (S_B), метинной (S_H) и метиленовой (S_{CH_2}) групп звена, содержащего данное ядро фтора. Три следующих члена — вклады тех же групп соседних звеньев и, наконец, S_F — вклад соседнего ядра фтора (первый член в формуле (2)). Значения членов (3) и суммарный второй момент для различных структур приведены в таблице.

Конформация цепи	Положение радикала	S_B	S_H	S_{CH_2}	$S_{B'}$	S_H	$S_{CH'_2}$	S_F	$S_{\text{внутр}}$	$S_{\text{внешн}}$	$\Delta\bar{H}_F^2$
Изотактическая спиральная [$0\text{--}120^\circ$]	<i>aa</i>	0,50	0,80	0,03	0,01	0,01	0,06	0,01	1,50	0,30	1,80
	<i>ab</i>	0,50	0,42	0,71	0,01	0,40	0,73	0,06	2,52	0,54	3,04
	<i>bb</i>	0,50	0,04	1,39	0,01	0,10	1,41	0,01	3,44	0,69	4,13
Синдиотактическая плоская [$0^\circ\text{--}0^\circ$]	<i>aa</i>	0,50	0,80	0,03	0,30	0,18	0,03	2,50	4,34	0,87	5,21
	<i>ab</i>	0,50	0,42	0,71	0,60	0,18	0,71	0,03	3,15	0,63	3,78
	<i>bb</i>	0,50	0,04	1,39	0,01	0,18	1,39	0,01	3,50	0,70	4,20

На основании ряда работ [13—15] межмолекулярный вклад во второй момент полагается равным 20% от внутримолекулярного вклада [10]. Теоретические значения вторых моментов с учетом межмолекулярного вклада приведены в последней графе таблицы.

Сравнение экспериментального значения второго момента для ядер фтора для температур, меньших чем 80° (таблица), с теоретически вычисленными указывает, что наиболее адекватной моделью из всех рассмотренных является плоская синдиотактическая цепочка, в которой радикалы находятся в положении *a* (рис. 3). Теоретически вычисленное значение $\Delta\bar{H}_F^2$ для такой цепочки равно $5,21 \text{ gs}^2$, что прекрасно согласуется с экспериментальным значением $5,0 \pm 0,3 \text{ gs}^2$. Межмолекулярный вклад в этом случае, по-видимому, является завышенным, поскольку ядра фтора в рассматриваемой модели окружены в основном ядрами той же молекулы, что препятствует сближению ядер фтора с ядрами других молекул. Для всех остальных рассмотренных моделей теоретические значения вторых моментов сильно расходятся с экспериментальными.

$\Delta\bar{H}_N^2$ для плоского синдиотактического ПФМС с ориентацией радикалов *aa*. Второй момент линии ЯМР поглощения протонами вычислен по формуле:

$$\Delta\bar{H}^2 = \frac{1}{9} 716 \sum_{j>k} r_{jk}^{-6}. \quad (4)$$

Вкладом ядер фтора мы пренебрегаем. Как и ранее, представим второй момент в виде суммы вкладов различных групп, пренебрегая взаимодействием ядер на расстоянии, большем 5 Å

$$\overline{\Delta H^2_H} = S_{\text{CH}_3} + S_A + S_B + S_{B-A}. \quad (5)$$

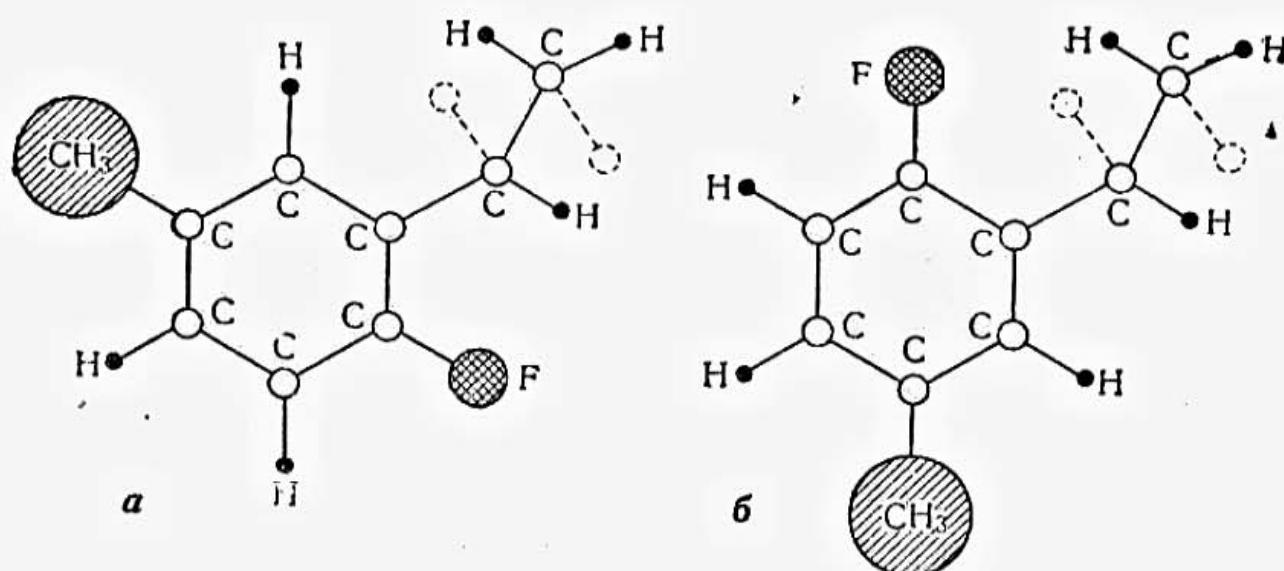


Рис. 3. Расположение радикала ПФМС:
а — положение а, б — положение б

Здесь S_{CH_3} — вклад метильной группы, S_A — вклад протонов основной цепи, включая метиленовую группу, S_B — вклад незамещенных протонов радикала (сюда входит взаимодействие этих протонов с метильной группой), S_{B-A} — вклад взаимодействия незамещенных протонов радикала с протонами основной цепи.

В случае жесткой решетки эти вклады имеют следующие величины: $S_{\text{CH}_3} = 7,33 \text{ g}c^2$; $S_A = 4,24 \text{ g}c^2$; $S_{B-A} = 1,27 \text{ g}c^2$; $S_B = 0,96 \text{ g}c^2$. Их сумма равна $13,80 \text{ g}c^2$. Если добавить 20%-ный межмолекулярный вклад, получим $16,56 \text{ g}c^2$, что находится в хорошем согласии с экспериментальным значением $15,2 \pm 0,6 \text{ g}c^2$. Таким образом, при температурах ниже 90° движение метильной группы оказывается замороженным. Следует отметить, что второй момент протонного резонанса полимеров, содержащих метильные группы, слабо зависит от конформации цепи. Наоборот, второй момент резонансной линии ядер фтора оказался очень сильно зависящим от конформации цепи и ориентации радикалов.

Переход при 85° на кривой $\overline{\Delta H^2_F}(T)$. Четко выраженное уменьшение $\overline{\Delta H^2_F}$ при температуре 85° вызвано, очевидно, тем обстоятельством, что при этой температуре начинается движение каких-то групп ядер.

Однако этот переход не может быть объяснен началом вращения метильных групп, поскольку их вклад в $\overline{\Delta H^2_F}$ пренебрежимо мал.

Вполне естественно предположить существование при температурах, превышающих 85° , движения радикалов, которое вызвало бы уменьшение наиболее значительных членов $\overline{\Delta H^2_F}$, т. е. S_F , S_H и S_B для синдиотактической цепи с радикалами в положении *a* (см. таблицу, 4-я строка). Таким движением могут быть крутильные колебания радикала вокруг C—C-связи, соединяющей радикал и главную цепь молекулы. Вращение радикала невозможно из-за стерических препятствий.

Строгий расчет $\overline{\Delta H^2_F}$ при наличии крутильных колебаний радикалов не представляется возможным. Для случая колебаний с малой амплитудой ($\alpha \ll 10^\circ$) нами сделан приближенный расчет S_F и S_H .

Для этого знаменатель членов M_{jk} , для S_F и $M_{j,f}$ для S_H (см. формулу (1)) ввиду малости угла поворота радикалов $\phi = \alpha \sin \omega t$ разложен в ряд, после чего производится интегрирование по ωt , т. е. усреднение по всем положениям, принимаемым парой ядер в процессе движения радикалов. Усредненная далее $(\overline{M_{j,k}})^2$ и $(\overline{M_{j,f}})^2$ по всем направлениям в простран-

стве, получаем следующие значения для вкладов S_F и S_H

$$S_H = (0,8 - 0,5a^2) \text{ гс}^2, \quad (6)$$

$$S_F = [2,5 + a^2 (23 - 25 \cos \delta)] \text{ гс}^2. \quad (7)$$

Здесь a — амплитуда колебаний в радианах, δ — сдвиг фаз между колебаниями соседних радикалов.

Величина члена S_B может быть вычислена согласно Эндрю [9] точно для любой амплитуды колебаний.

Из формулы (7) видно, что только синфазные крутильные колебания (рис. 4) приводят к уменьшению основного вклада в $\overline{\Delta H}_F^2$. Это означает

также, что все радикалы цепи должны принимать участие в движении. Такие синфазные колебания являются наиболее вероятными и по стерическим соображениям. Речь идет, таким образом, о кооперативном движении молекулярных групп в полимерной цепи, чем можно объяснить резкость перехода при 85° .

Однако величина скачка $\overline{\Delta H}_F^2$ при 85° , равная $1,4 \text{ гс}^2$, не может быть объяснена колебаниями малой амплитуды ($a \leq 10^\circ$), приводящими к очень незначительному, порядка $0,2 \text{ гс}^2$, уменьшению $\overline{\Delta H}_F^2$. По-видимому, имеют место синфазные колебания больших амплитуд, для которых полученные формулы уже не справедливы. При этом чем больше амплитуда колебаний, тем более точно должны быть синхронизированы колебания радикалов, чтобы такие колебания были разрешены стерически.

Колебания со слишком большими амплитудами невозможны также по стерическим причинам.

Влияние крутильных колебаний на величину $\overline{\Delta H}_H^2$. В отличие от $\overline{\Delta H}_F^2$ основные вклады в $\overline{\Delta H}_H^2$ можно рассчитать при наличии крутильных колебаний радикалов любой амплитуды, пользуясь процедурой Эндрю [9]. Для случая колебаний с амплитудами $10, 20$ и 30° получены соответственно следующие приближенные значения $\overline{\Delta H}_H^2$: $16,3; 14,8$ и $13,6 \text{ гс}^2$.

Плавное уменьшение $\overline{\Delta H}_H^2$ с ростом температуры объясняется, возможно, тем, что при температурах выше 85° включаются в движение новые группы протонов. Это движение влияет на величину $\overline{\Delta H}_H^2$, но не затрагивает основных вкладов в $\overline{\Delta H}_F^2$. Таким движением может быть вращение метильных групп вокруг оси симметрии III порядка. Вращение разных метильных групп может начинаться при разных температурах, т. е. этот процесс не является кооперативным.

Возможно также движение групп основной цепи, сопровождающее движение радикалов. Существование такого движения в молекулах полистирола предположено в работе Одадзима, Сома и Коике [3].

Выводы

1. Получены температурные зависимости ширины и второго момента линии ЯМР поглощения на ядрах фтора и водорода для поли-2-фтор-5-метилстирола в интервале температур от 20 до 125° . Кривые $\Delta H_F(T)$ и $\overline{\Delta H}_F^2(T)$ имеют два четко выраженных перехода: при 85° и при 115° . Кривые $\Delta H_H(T)$ и $\overline{\Delta H}_H^2(T)$ проявляют лишь один размытый переход в районе 110° .

2. Путем сравнения экспериментальной величины $\overline{\Delta H}_F^2$ при 20° с величинами $\overline{\Delta H}_F^2$, вычисленными по формуле Ван-Флека для различных

возможных структур полимерной цепи, найдено, что наиболее подходящей моделью молекулы исследуемого полимера является плоская синдиотактическая цепочка. Для этой же модели был вычислен $\overline{\Delta H_F^2}$, и его величина оказалась в хорошем согласии с экспериментальными значениями.

3. Переход при 85° , наблюдаемый на $\Delta H_F(T)$ и $\overline{\Delta H_F^2}(T)$, предполагается вызванным крутильными колебаниями радикалов. Переход при 115° вызван размягчением полимера.

4. Найдено, что лишь синфазные крутильные колебания достаточно большой амплитуды могут привести к наблюдаемому экспериментально значительному уменьшению $\overline{\Delta H_F^2}$. Синфазные колебания являются наиболее выгодными и по стерическим соображениям.

5. Резкость перехода при 85° на кривой $\overline{\Delta H_F^2}(T)$ объясняется кооперативным характером крутильных колебаний радикалов.

6. Постепенность уменьшения величины $\overline{\Delta H_F^2}(T)$ с ростом температуры можно объяснить развитием новой формы внутримолекулярного движения, не влияющего на $\overline{\Delta H_F^2}$.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 IX 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 4, 1732, 1962.
2. A. Odajima, J. Sohma, M. Koike, J. Chem. Phys., 23, 1959, 1955.
3. A. Odajima, J. Sohma, M. Koike, J. Phys. Soc. Japan, 12, 272, 1957.
4. R. Kosfeld, Kolloid-Z., 172, 2, 182, 1960.
5. Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, А. И. Колыцов,
А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., 1, 1048, 1959.
6. G. M. Volkoff, N. E. Petch, D. W. Smellie, Canad. J. Phys., 30,
270, 1952.
7. J. H. Van-Vleck, Phys. Rev., 74, 1168, 1948.
8. H. S. Gutowsky, G. E. Pake, J. Chem. Phys., 18, 2, 162, 1950.
9. E. R. Andrew, J. Chem. Phys., 18, 607, 1950.
10. Т. М. Бирштейн, Диссертация, ИВС, 1960.
11. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физ., 29, 1048, 1959.
12. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 2, 628, 1960.
13. D. W. McCall, W. P. Slichter, J. Polymer Sci., 26, 171, 1957.
14. W. P. Slichter, E. R. Mandell, J. Appl. Phys., 29, 10, 1438, 1958.
15. K. M. Sinott, J. Polymer Sci., 42, 139, 3, 1960.

NUCLEAR-MAGNETIC RESONANCE STUDIES OF POLYMERS. III. MOBILITIES OF POLYHALOGENOSTYRENE MACROMOLECULES

R. A. Abdrashitov, N. M. Bazhenov, M. V. Volkenshtein,
A. I. Koltsov, A. S. Khachaturov

Summary

Temperature dependencies of the second moments for the NMR absorption lines of fluorine and hydrogen nuclei in poly-2-fluoro-5-methylstyrene have been determined. From a comparison of the values calculated theoretically and obtained experimentally it has been concluded that these polymers possess a planar syndiotactic structure, the radicals of which, on raising the temperature to 85° , begin syn-phase rotating oscillations of a co-operative character.