

УДК 678.01:53+678.746

МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ В ПОЛИПАРАФТОРСТИРОЛЕ \*

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

В предыдущей работе [1] методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) изучалась подвижность полигалогеностирола на примере поли-2-фтор-5-метилстирола (ПФМС). Применение магнитного резонанса ядер фтора наряду с протонным резонансом позволило определить преимущественную конформацию молекулы ПФМС и найти новую форму молекулярного движения, развивающегося при 85°, т. е. ниже температуры размягчения. На основании данных ЯМР это движение охарактеризовано как синфазные крутильные колебания радикалов. В случае ПФМС ядра фтора участвуют в этом движении, что приводит к уменьшению второго момента линии ЯМР ядер фтора  $\Delta H_F^2$  при 85°. В связи с этим существенно изучить температурную зависимость  $\Delta H_F^2$  для полипарафторстирола (ППФС), в котором атом фтора расположен на оси крутильных колебаний радикалов, и можно ожидать, что наличие таких колебаний не будет влиять на  $\Delta H_F^2$ .

Экспериментальная часть

ППФС синтезирован Флоринским по нашей просьбе. Синтез проводили без инициатора и начинали при 70°, затем температуру повышали каждые сутки на 10° до 120°. Продукт трижды пересаживали метанолом из раствора в бензоле и высушен при 60°. Образцы ППФС представляли собой цилиндры диаметром 7,5 и высотой 15 мм, спрессованные из порошка при комнатной температуре под давлением 5000 кг/см<sup>2</sup>. Спектры ЯМР протонов и ядер фтора ППФС получены на спектрометре JNM-3 в интервале температур 20—150° на частоте 26 мгу. Температура размягчения полимера 120°.

Результаты и обсуждение

Температурные зависимости ширин линий ЯМР протонов  $\Delta H_H(T)$  и ядер фтора  $\Delta H_F(T)$  представлены на рис. 1. На рис. 2 приведены аналогичные зависимости вторых моментов  $\Delta H_H^2(T)$  и  $\Delta H_F^2(T)$ . Из графиков видно, что все кривые синбатны и имеют только один переход (понижение  $\Delta H$  или  $\Delta H^2$ ) при 125°, вызванный размягчением полимера. Ниже температуры размягчения методом ЯМР не обнаружено какого-либо молекулярного движения. С другой стороны, очевидно, что в ППФС стерические условия более благоприятны для движения радикалов, чем в ПФМС. Поэтому естественно предположить, что в ППФС, как и в ПФМС, существуют синфазные крутильные колебания радикалов, но, в отличие от ПФМС, они не проявляются в спектрах ЯМР, поскольку сами ядра

\* 5-е сообщение из серии «Исследование полимеров методом ядерного магнитного резонанса».

фтора расположены на оси крутильных колебаний и не перемещаются в пространстве. Однако движутся протоны, взаимодействие которых с ядрами фтора дает существенный вклад в величину  $\overline{\Delta H_F^2}$ , и необходимо оце-

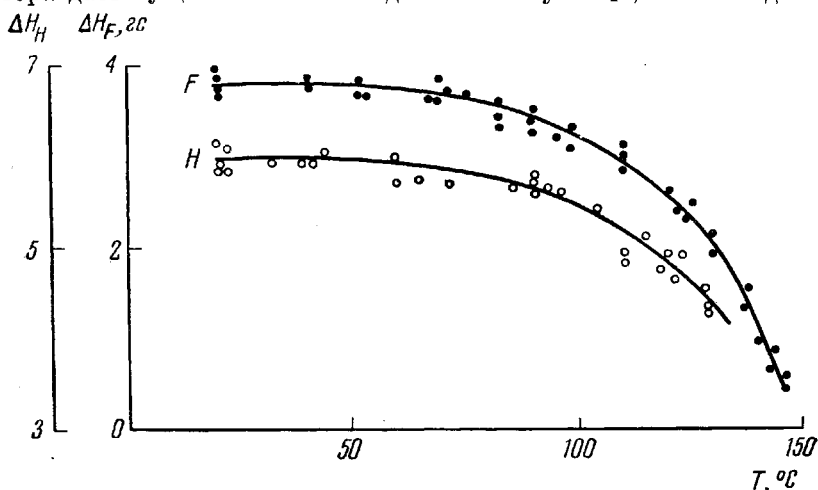


Рис. 1. Зависимость ширины линии ЯМР от температуры для ППФС:  
H — протонный резонанс; F — резонанс ядер фтора

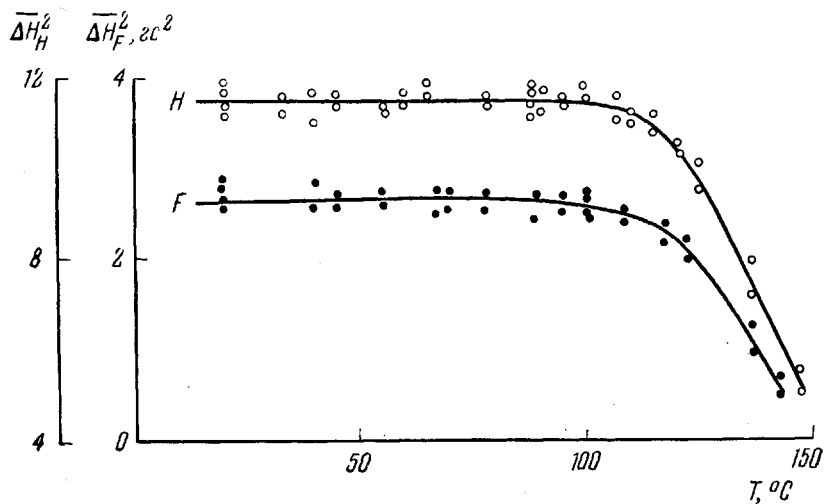


Рис. 2. Зависимость второго момента линии ЯМР от температуры для ППФС:  
H — протонный резонанс; F — резонанс ядер фтора

нить влияние крутильных колебаний на этот вклад.  $\overline{\Delta H_F^2}$  ППФС рассчитывается по известной формуле Ван-Флека для жесткой решетки [2]

$$\overline{\Delta H_F^2} = \left( 634 \sum_i r_i^{-6} + 159 \sum_k r_k^{-6} \right) zc^2, \quad (1)$$

где  $r_i$  и  $r_k$  — расстояния от данного ядра фтора соответственно до других ядер фтора и до протонов, выраженные в ангстремах. Первый член в (1) выражает вклад взаимодействия ядра фтора данного мономерного звена с другими ядрами фтора, а второй учитывает взаимодействие того же ядра фтора с протонами.

В стерически возможных конформациях молекул ППФС (плоская синдиотактическая и спиральная изотактическая [3]) расстояния между

соседними ядрами фтора одной молекулы велики и их взаимодействием можно пренебречь. Внутримолекулярный вклад протонов в  $\overline{\Delta H_F^2}$  ( $1,0 \text{ гс}^2$ ) практически не зависит от конформации цепи, так как ближайшие к ядру фтора протоны находятся в радикале. Вклады взаимодействия фтора с ядрами других макромолекул невозможно учесть для аморфного полимера, однако их суммарная величина может превышать внутримолекулярные вклады, поскольку ядра фтора расположены на периферии макромолекулы и окружены в основном ядрами других молекул. Видимо, этим объясняется разница между экспериментальным значением  $\overline{\Delta H_F^2}$  ( $2,6 \pm 0,3 \text{ гс}^2$ ) и вычисленной нами теоретической величиной внутримолекулярного вклада ( $1,0 \text{ гс}^2$ ).

Наличие крутильных колебаний может изменить только второй член выражения (1). Количественно изменение внутримолекулярных вкладов протонов легко оценивается по формуле, полученной Эндрю для пары жестко связанных ядер [4]. При значительной (для стерических условий ППФС) амплитуде крутильных колебаний ( $30^\circ$ ) этот вклад уменьшается лишь на  $0,25 \text{ гс}^2$ , что меньше экспериментальной погрешности. В ПФМС приблизительно такое же уменьшение  $\overline{\Delta H_F^2}$  имеет место уже при амплитуде колебаний  $10^\circ$  [1]. Влияния крутильных колебаний на межмолекулярный вклад протонов в  $\overline{\Delta H_F^2}$  учесть нельзя, не зная взаимного расположения макромолекул, но можно отметить, что в процессе колебаний атомные ядра разных молекул могут сближаться между собой, увеличивая вклад во второй момент. Такой эффект может компенсировать обычное уменьшение  $\overline{\Delta H^2}$  при наличии движения. В частности, Косфельд аналогичными причинами объяснял наблюдаемые им минимумы на кривых  $\overline{\Delta H_N^2}(T)$  для полистирола и полипарахлорстирола [5].

Обратимся к протонному резонансу. Теоретическое значение внутримолекулярного вклада в  $\overline{\Delta H_N^2}$ , вычисленное нами для синдиотактических плоских макромолекул ППФС, равно  $9,0 \text{ гс}^2$ , что на  $2,5 \text{ гс}^2$  меньше экспериментального значения ( $11,5 \pm 0,5 \text{ гс}^2$ ). Эта разница объясняется межмолекулярным вкладом. Различие между  $\overline{\Delta H_N^2}$  возможных конформаций ППФС маскируется неопределенностью, вносимой межмолекулярной добавкой, поэтому здесь, как и в случае резонанса ядер фтора, нельзя определить преимущественную конформацию ППФС.

По ряду причин крутильные колебания радикалов очень слабо влияют на  $\overline{\Delta H_N^2}$ . Во-первых, вклад протонов основной цепи, составляющей  $\sim 2/3 \overline{\Delta H_N^2}$ , не зависит от подвижности радикала. Во-вторых, межъядерные векторы ближайших друг к другу протонов радикала параллельны оси крутильных колебаний и поэтому их вклад остается неизменным [4]. Наконец, изменения взаимодействий между протонами радикала и основной цепи малы и частично компенсируют друг друга. Таким образом, близость значений вторых моментов, рассчитанных для жесткой решетки ППФС, экспериментально наблюдаемым значениям и неизменности последних вплоть до температуры размягчения при наличии четкого уменьшения  $\overline{\Delta H_F^2}$  и  $\overline{\Delta H_F}$  в ПФМС находится в согласии с предположением о существовании в полигалогеностиролах крутильных колебаний радикалов [1]. Существование в ППФС ниже температуры размягчения молекулярного движения другого типа, например, движения радикалов совместно с участками основной цепи, должно было проявиться в спектрах ЯМР.

Протонный резонанс полипарагалогеностиролов изучал Косфельд [5]. Абсолютные значения и общий характер температурной зависимости ширины линии ППФС, приведенные здесь (рис. 1) и в [5], очень близки друг к другу. Однако мы не обнаружили излома на кривой  $\overline{\Delta H_N}(T)$ , наблюдаемого Косфельдом.  $\overline{\Delta H_N^2}$  при комнатной температуре, измеренной

нами, практически совпадает по величине с  $\overline{\Delta H_{\text{H}}^2}$  полипарагалогеностиролов в работе [5]. Но в [5] кривые  $\overline{\Delta H_{\text{H}}^2}(T)$  полистирола и полипарахлорстирола имеют минимумы, в отличие от кривой  $\overline{\Delta H_{\text{H}}^2}(T)$  для ППФС, полученной в этой работе (рис. 2).

Мы благодарим Ф. С. Флоринского, сотрудника лаборатории М. М. Котона Института высокомолекулярных соединений АН СССР за предоставление образцов полипарафторстирола.

### Выводы

1. Получены температурные зависимости ширины и второго момента линий ЯМР протонов и ядер фтора полипарафторстирола в интервале от 20 до 150°. Соответствующие кривые синхатны и не имеют каких-либо особенностей вплоть до температуры размягчения 125°.

2. Рассчитаны теоретические значения  $\overline{\Delta H_{\text{F}}^2}$  и  $\overline{\Delta H_{\text{H}}^2}$  для жесткой решетки ППФС. С учетом межмолекулярного вклада эти значения близки к экспериментально наблюдаемым при комнатной температуре.

3. Произведена теоретическая оценка влияния крутильных колебаний радикалов на  $\overline{\Delta H_{\text{F}}^2}$  и  $\overline{\Delta H_{\text{H}}^2}$ . Показано, что это влияние в ППФС гораздо слабее, чем в ПФМС, изученном ранее, и не превышает при разумных амплитудах колебаний экспериментальной погрешности.

4. Сделано заключение о согласии результатов настоящей работы с предположением о существовании в полигалогеностиролах синфазных крутильных колебаний при температурах ниже точки размягчения.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
20 XII 1963

### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Абдрашитов, Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, А. И. Кольцов, А. С. Хачатуров, *Высокомолек. соед.*, **5**, 405, 1963.
2. J. H. Van-Vleck, *Phys. Rev.*, **74**, 1168, 1948.
3. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, *Высокомолек. соед.*, **2**, 628, 1960.
4. E. R. Andrew, *J. Chem. Phys.*, **18**, 607, 1950.
5. R. Kosfeld, *Kolloid-Z.*, **172**, 182, 1960.

### MOLECULAR MOTION IN POLYPARAFUOROSTYRENE

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

### Summary

The proton and fluorine magnetic resonance spectra of polyfluorostyrene have been investigated in the temperature range 20 to 150°. The width and second moments of the NMR lines do not change up to the softening point. This is in agreement with the proposal that synphase twisting vibrations exist in polyhalostyrenes below the softening point. A theoretical calculation has shown that such vibrations should have a weak effect on the second moment of the proton and fluorine NMR lines in polyparafluorostyrene. The value of the second moment at room temperature is close to that calculated theoretically for a rigid lattice.