

УДК 678.01:53

**ОЦЕНКА ПОДВИЖНОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ
В АМОРФНЫХ ОБЛАСТИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ
МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

A. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, В. И. Шепелев

Известно [1], что в большинстве кристаллических полимеров спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) при определенных температурах представляют собой двухкомпонентные кривые. Узкая компонента, если образец достаточно хорошо обезвожен и освобожден от низкомолекулярных примесей, приписывается аморфным областям полимера, где участки макромолекул переориентируются со временем корреляции $\tau_c \ll 10^{-5}$ сек.

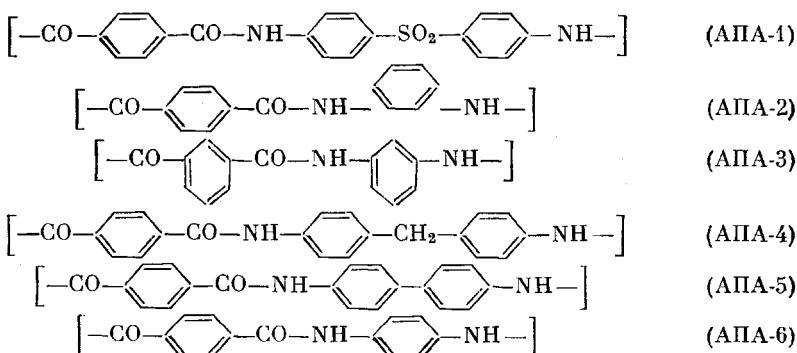
Разделение кривой на узкую и широкую компоненты использовалось до сих пор только лишь для оценки степени кристалличности или «показателя высокочастотной жесткости».

Было замечено, что температура, при которой появляется узкая компонента, зависит от природы полимера, что, по-видимому, может быть использовано для оценки подвижности макромолекул в аморфных областях кристаллических полимеров. Изучению этого вопроса и посвящается настоящая работа.

**Экспериментальная часть и результаты
измерений**

Спектры ЯМР снимали на установке, описанной ранее [2], в интервале температур от 20 до 350°. Образцы перед измерением вакуумировали при 100 или 200° в зависимости от его природы в течение нескольких часов при давлении $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. и запаивали в стеклянные ампулы. Кристалличность образцов проверяли по рентгенограммам. Все исследованные полимеры были высококристаллическими.

В качестве образцов использовали полиэтилентерефталат (ПЭТФ), изотактический полистирол (ПС) и ряд ароматических полиамидов с мономерными звенями:



Спектры ЯМР ПЭТФ, ПС, АПА-1, -2 и -3, начиная с некоторых температур — сложные, двухкомпонентные. У АПА-4, -5 и -6 сигналы во

всем температурном интервале однокомпонентные. На рис. 1 представлена зависимость минимальной полуширины δH_m линии ЯМР от температуры измерения T . δH_m измерялась как расстояние между минимумом и максимумом у производной сигнала поглощения. В случае двухкомпонентной кривой δH_m представляет расстояние между указанными точками узкой компоненты. В большинстве случаев определение δH_m не представляет никаких затруднений. Рис. 2 дает температурную зависимость второго момента ΔH_2^2 ряда полимеров; ΔH_2^2 для ПС и ПЭТФ были приведены ранее [3]; данные по вторым моментам АПА-4, -5, -6 не нанесены, так как не представляют особого интереса для данного сообщения.

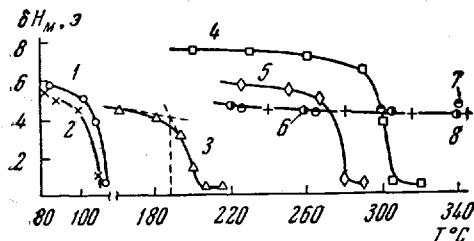


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость минимально наблюдаемой ширины линии δH_m — кристаллических полимеров:

1 — полизтилентерефталат; 2 — полистирол; 3 — АПА-1; 4 — АПА-2; 5 — АПА-3; 6 — АПА-4; 7 — АПА-5; 8 — АПА-6

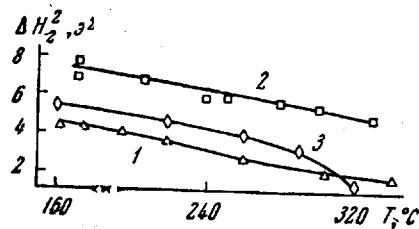


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость ΔH_2^2 полимеров:

1 — АПА-1; 2 — АПА-2; 3 — АПА-3

В таблице приведены значения температуры резкого сужения линий T_y , определенной как точка пересечения касательных к почти горизонтальному и резко падающему участку кривой $\delta H_m = f(T)$ (рис. 1). T_y некоторых полимеров были получены по литературным данным [6, 8, 10—15] из температурной зависимости полуширины линии δH , обработкой их указанным выше способом. Для нейлонов в [8] все кривые $\delta H = f'(T)$ вследствие невозможности разделения узкой и широкой компонент фактически даются в координатах δH_m и T , т. е. из них можно сразу определить T_y , что нами и делалось. У некоторых полимеров на графике зависимости δH от T наблюдается несколько резких изменений ширины линии. Это особенно относится к полимерам, имеющим $-\text{CH}_3$ и другие протоносодержащие группы в виде привесков к основной цепочке (полипропилен, полиметилметакрилат и др.). В таких случаях T_y определяли в той области сужения δH_m , где она падает до долей эрстеда, т. е. в области наиболее высокотемпературного перехода (исключая плавление образца). Этому сужению обычно соответствует начало интенсивного сегментального движения [11].

Обсуждение результатов

Итак, T_y — температура, при которой появляется узкая компонента в спектре ЯМР, обязанная, как правило, началу сегментального движения в аморфных областях кристаллических полимеров. Появление этой компоненты наблюдается в том случае, если для движения, описываемого простоты ради единственным временем корреляции τ_c , выполняется условие $(\Delta H_{20}^2)^{1/2}\gamma\tau_c \ll 1$ [16], где γ — гиromагнитное отношение протона, ΔH_{20}^2 — второй момент вещества с замороженным движением. Для различных полимеров $(\Delta H_{20}^2)^{1/2}$ изменяется в пределах 3,5—5,0 эрстед [1], отсюда появление узкой линии ожидается при $\tau_c \ll (0,7—1,0) \cdot 10^{-5}$ сек. Другими словами, узкая часть сигнала ЯМР в кристаллических полимерах проявляется в том случае, если частота реориентации ν макромолекул,

Значения температуры резкого сужения линии T_y и стеклования T_c полимеров

Образец, №	Полимер	T_y , °C	Ссылка на литературу	T_c , °C	Ссылка на литературу
1	Шолистирол, изотактический	100	—	90	[4]
2	Полистирол, изотактический, аморфный	95*	—	—	—
3	Полиэтилентерефталат	105	—	100—115	[5]
4	Полиэтилентерефталат, аморфный	90*	—	81	[5]
5	Политетраметилентерефталат	85	[6]	80	[6]
6	Полигексаметилентерефталат	45	[6]	45	[6]
7	Полидекаметилентерефталат	35	[6]	25	[6]
8	АПА-1	187	—	190**	—
9	АПА-2	270	—	—	—
10	АПА-3	290	—	—	—
11	АПА-3, аморфный	282*	—	280	[7]
12	АПА-4	350	—	<350	—
13	АПА-5	350	—	<350	—
14	АПА-6	350	—	<350	—
15	Найлон 6-6	73	[8]	—65, 39, 73***	[9]
16	Найлон 5-7	50	[10]	47***	[9]
17	Найлон 6-10	57	[8]	47***	[9]
18	Найлон 10-10	47	[8]	37***	[9]
19	Найлон 10-18	37	[8]	17***	[9]
20	Полиоксиметилен	—48	[11, 12]	—40, —45	[12]
21	Полиоксистилен	—38	[11]	—	—
22	Поликарбонат «дифлон», «макролов»	155	[13]	150	[13]
23	Полиэтилен, линейный	—70	[14]	—21	[4]
24	Полипропилен, изотактический	0	[15]	—18, —35	[4]
25	Полибутилен-1, изотактический	—10	15	—25, —45	[4]

* Температура резкого сужения однокомпонентной линии ЯМР аморфизованного полимера.

** Температура начала заметной деформации на термомеханических кривых. *** Значения, вычисленные на основании предположения, что отношение температуры плавления к T_c (в °К) равно 0,65 [9].

находящихся в аморфных областях, делается $v \gg 10^5$ см в/с вне зависимости от природы полимера.

T_y и T_c должны изменяться симбатно с изменением структуры полимера (с ростом жесткости полимера T_y и T_c должны возрастать), а в некоторых случаях совпадать.

В самом деле, для многих полимеров T_y и T_c совпадают (образцы 1—8, 11, 20, 22 таблицы). В ряду полиэфиров (образцы 3, 5—7 таблицы) с ростом алифатической части (от $-(CH_2)_2-$ до $-(CH_2)_{10}-$) T_c уменьшается. Точно так же ведет себя и T_y .

Ароматические полиамиды (образцы 8—14 таблицы) представляют собой весьма жесткие образования, причем, как это следует из термомеханических кривых, жесткость их увеличивается с ростом номера образца. Полимеры АПА-1, -2 и -3 обладают наиболее гибкими, слабее всего взаимодействующими между собой макромолекулами, что проявляется в сравнительно небольших T_c . Это является следствием присутствия в мономерном звене АПА-1 группы $-SO_2-$, низкой симметрии молекул АПА-2 и -3 [17]. Полимеры же АПА-4, -5 и -6 весьма симметричны, дают возможность образовывать водородные связи, что приводит к $T_c > 350^\circ$. Этим объясняется появление узкой компоненты в сигнале ЯМР образцов АПА-1, -2 и -3, отсутствие ее в АПА-4, -5 и -6 и увеличение T_y с ростом номера ароматического полиамида.

T_c найлонов изучены недостаточно и в их значениях наблюдается большой разброс. Особенно это касается найлона 6—6, для которого она лежит в интервале от -65 до $+39^\circ$, а теоретически считанное значение

составляет $+73^\circ$ [9]. Поэтому сравнивать T_c и T_y для них не имеет большого смысла. Однако можно считать твердо установленным, что с ростом числа метиленовых групп, приходящихся на одну амидную группировку, температура плавления и T_c падают. Такая же тенденция наблюдается и для T_y .

Некоторое недоумение вызывает большое расхождение в значениях T_y и T_c для линейного полиэтилена.

Из рис. 1 и 2 видно, что в области появления узкой компоненты, т. е. резкого уменьшения δH_m , второй момент ароматических полиамидов не претерпевает резких изменений. Такая же картина наблюдается для ПЭТФ и ПС [3], ряда найлонов [8]. Отсутствие скачков в значениях ΔH_2^2 в области T_y вполне объяснимо. Если большая часть протонов находится в кристаллических областях полимера, то ΔH_2^2 в основном определяется широкой компонентой сигнала. При $T = T_y$, как показывают измерения, за узкую часть ответственны лишь 5—10% всех протонов, т. е. имеем как раз требуемое соотношение подвижных и неподвижных протонов.

Изучение температур резкого сужения линии ЯМР аморфизованных ПС, ПЭТФ и АПА-З с T_y уже закристаллизованных образцов указывает, что T_y на 5—15° больше первой величины. Это подтверждает ранее высказывавшиеся утверждения, что T_c кристаллических полимеров зависит от степени кристалличности образца, причем с увеличением последней T_c растет. Кристаллические области как бы ограничивают подвижность аморфных участков, повышая T_c и T_y .

В заключение авторы благодарят Р. С. Балакиреву, Г. А. Кузнецова и Л. Б. Соколова за любезное предоставление ряда образцов.

Выводы

Изучены спектры ЯМР ряда ароматических полиамидов в интервале температур 20—350°.

Показано, что температура T_y появления узкой компоненты в сложном сигнале ЯМР ряда кристаллических полимеров является величиной, характеризующей подвижность участков макромолекул в их аморфных областях.

Определены значения температур появления узкой компоненты T_y ряда кристаллических полимеров.

Казанский государственный
университет

Поступила в редакцию
7 XII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Я. Слоним, Успехи химии, 31, 609, 1962.
2. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Докл. АН СССР, 157, 1413, 1964.
3. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Высокомолек. соед., 7, 536, 1965.
4. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Изд. иностран. лит., 1962, стр. 72, 345.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 280.
6. J. M. Ward, Trans. Faraday Soc., 56, 648, 1960.
7. Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Л. Н. Фоменко, А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 1592, 1965.
8. W. P. Slichter, J. Appl. Phys., 26, 1099, 1955.
9. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 233.
10. W. P. Slichter, J. Polymer Sci., 35, 77, 1959.
11. W. P. Slichter, Makromolek. Chem., 34, 67, 1959.
12. Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, А. Г. Коновалов, Высокомолек. соед., 6, 1651, 1964.
13. И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, А. Г. Коновалов, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. «Наука», М., 1964, стр. 209.

14. A. Peterlin, F. Krasovec, E. Pirkmajer, I. Levstek, Makromolek. Chem., **37**, 231, 1960.
 15. J. Sauer, a. E. Woodward, N. Fuschillo, J. Appl. Phys., **30**, 1488, 1959.
 16. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, Изд. иностр. лит., 1963, стр. 393.
 17. Сб. Волокна из синтетических полимеров (под ред. Р. Хилла), Изд. иностр. лит., 1957, стр. 278.
-

**EVALUATION OF THE MOBILITY OF THE AMORPHOUS REGIONS
OF CRYSTALLINE POLYMER MACROMOLECULES BY NUCLEAR
MAGNETIC RESONANCE**

A. I. Maklakov, G. G. Pimenov, V. I. Shepelev

Summary

On the example of a number of aromatic polyamides, polyethyleneterephthalate and isotactic polystyrene it has been shown that the temperature T_u for the appearance of a narrow component in the complex n.m.r. signal of a crystalline polymer may serve as characteristic of the mobility of macromolecules in its amorphous regions. On transition from polymer to polymer T_u changes parallelly with the glass temperature and for a number of specimens coincides with the latter. The T_u' of 25 specimens have been presented and a discussion is given of the effect of the polymer structure on the T_u value.
