

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

1965

№ 12

УДК 678.01 : 53+678.746

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА НА СПЕКТРЫ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ПОЛИСТИРОЛА

А. И. Маклаков, Э. И. Нагуманова

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) полимеров снимаются, как правило, с полидисперсных образцов, поэтому влияние на них молекулярного веса ( $M$ ) до сих пор окончательно не выяснено. Так, в работе [1] были исследованы 4 образца атактического полистирола (ПС) с  $M = 1,25 \cdot 10^5; 1,6 \cdot 10^5; 2,67 \cdot 10^5$  и  $3,5 \cdot 10^6$ , причем влияние размера молекулы на спектры ЯМР не обнаружено. Однако при исследовании фракционированных образцов ПС с  $M = 1,5 \cdot 10^6$  и  $4,47 \cdot 10^5$  установлено [2], что температура резкого сужения линии ЯМР первого образца несколько выше, чем второго. Противоположное влияние на спектры ЯМР замечено на политрифторметилене [3], что связывается автором с зависимостью кристаллизации образца от размеров макромолекул.

Нами была предпринята попытка изучить влияние молекулярного веса на спектры ЯМР фракционированного атактического ПС при изменении  $M$  фракций в широком диапазоне (от  $1,8 \cdot 10^5$  до  $1,25 \cdot 10^6$ ). Результатам этих исследований и посвящена настоящая работа.

### Методика исследования

Фракционирование ПС осуществляли методом дробного осаждения, добавлением осадителя [4]. В качестве растворителя использовали бензол, осадителя — метанол [5]. Фракционирование проводили из 1%-ных (при получении высокомолекулярных) и 3%-ных растворов (при получении низкомолекулярных фракций). Высокомолекулярные фракции получали из промышленного блочного ПС со средневязкостным  $M = 3,6 \cdot 10^5$  и гранулированного ПС с  $M = 7,6 \cdot 10^5$ . Для получения достаточного количества низкомолекулярных фракций ( $\sim 1 \text{ г}$ ) был специально синтезирован блочный низкомолекулярный ПС. Полимеризацию проводили при  $100$  и  $135^\circ$  в течение 90 мин. с добавлением 3% перекиси бензола в качестве инициатора. Средневязкостные молекулярные веса полученных таким образом полимеров составляли  $\sim 2 \cdot 10^4$  и  $1 \cdot 10^4$ .

Молекулярные веса полученных фракций определяли вискозиметрически в бензольных растворах [4]. Были получены и исследованы 9 фракций ПС с молекулярными весами  $1,8 \cdot 10^3; 5 \cdot 10^3; 7 \cdot 10^3; 1 \cdot 10^4; 1,32 \cdot 10^4; 3,05 \cdot 10^4; 7 \cdot 10^4; 5,6 \cdot 10^4; 1,25 \cdot 10^5$ . Фракции с  $M = 1 \cdot 10^4; 3,05 \cdot 10^4$  и  $7 \cdot 10^4$  были получены дважды из различных партий ПС, причем вид их спектров не зависел от способа их получения.

Удаление остатков растворителя и осадителя из образцов достигали вакуумированием их при  $10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$  и  $60^\circ$  в течение 3 час.

Спектры ЯМР в виде производной сигнала поглощения на протонах записывали на лабораторной установке [6] на частоте  $16,6 \text{ мегц}$  в температурном интервале  $20-140^\circ$ . Исследуемые образцы содержали в вакуумированных стеклянных ампулах.

Для определения температуры стеклования  $T_c$  полимеров снимали термомеханические кривые (ТМК) на автоматической установке с постоянным нагружением.

### Результаты экспериментов и обсуждение

Спектры ЯМР изученных фракций ПС в исследованном интервале температур представляют собой однокомпонентные кривые, постепенно сужающиеся при повышении температуры.

Температурные зависимости ширины линии  $\delta H$  (три нижние кривые), определяемой расстоянием между экстремальными точками на производной кривой поглощения, и второго момента  $\Delta H_2^2$  линии ЯМР (три верхние кривые) представлены на рис. 1. В области комнатных температур значения  $\delta H$  и  $\Delta H_2^2$  для всех образцов совпадают, при увеличении температуры они начинают расходиться. Значения  $\delta H$  и  $\Delta H_2^2$  для некоторых фракций (например, с  $M = 1.8 \cdot 10^3$  и  $5 \cdot 10^3$ ) располагаются на одной температурной кривой. Такая же картина наблюдается для фракций с  $M = 1 \cdot 10^4$ ,  $1.32 \cdot 10^4$  и  $3.05 \cdot 10^4$  для высокомолекулярных фракций с  $M \geq 7 \cdot 10^4$ . Кривые зависимости  $\delta H = f(T)$  и  $\Delta H_2^2 = \varphi(T)$  для фракции с  $M = 7 \cdot 10^3$  (на рис. 1 не приводятся) располагаются между аналогичными кривыми образцов с  $M = 1.8 \cdot 10^3$  и  $1 \cdot 10^4$ .

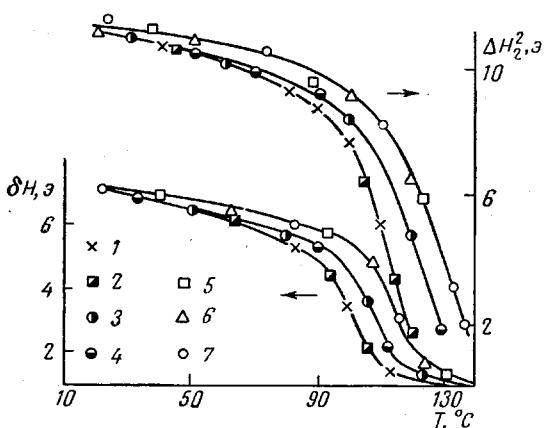


Рис. 1. Температурная зависимость ширины линии  $\delta H$  и второго момента  $\Delta H_2^2$  линии ЯМР фракций полистирола с различными молекулярными весами:

1 —  $1.8 \cdot 10^3$ ; 2 —  $5 \cdot 10^3$ ; 3 —  $1 \cdot 10^4$  и  $1.32 \cdot 10^4$ ; 4 —  $3.05 \cdot 10^4$ ; 5 —  $7 \cdot 10^3$ ; 6 —  $5.6 \cdot 10^5$ ; 7 —  $1.25 \cdot 10^6$

Резкое падение кривых  $\delta H = f(T)$  и  $\Delta H_2^2 = \varphi(T)$  обычно связывается с началом сегментального движения макромолекул ПС [4, 2], т. е. с его расстекловыванием. Если определить температуру ( $T_c'$ ) начала резкого уменьшения ширины или второго момента линии как температуру, соответствующую точке пересечения касательных к пологому и резко падающим участкам кривых  $\delta H = f(T)$  или  $\Delta H_2^2 = \varphi(T)$ , то  $T_c'$  оказывается зависящей от молекулярного веса фракций (рис. 2). Правда, значения  $T_c'$  определенные из кривой температурной зависимости ширины линии, располагаются несколько ниже (на 2–3°) точек, полученных из кривой  $\Delta H_2^2 = \varphi(T)$ . Температуры стеклования ( $T_c'$ ), полученные из ТМК, хорошо согласуются с обоими значениями  $T_c'$ .

Кривая зависимости  $T_c'$  от  $\lg M$  фракций делится на два участка: 1) участок зависимости  $T_c'$  от  $\lg M$  и 2) участок их независимости. Точка пересечения касательных к ним определяет минимальное значение молекулярного веса, начиная с которого  $T_c'$  становится независимой от последнего. В нашем случае это значение  $M$  равно  $\sim 5 \cdot 10^4$ .

Полученные закономерности можно объяснить, приняв за основу влияние  $M$  на  $T_c'$  и температуру текучести ( $T_t$ ) аморфных полимеров. Как известно [7], низкомолекулярные полимеромологи могут находиться только в двух состояниях: стеклообразном и вязко-текучем, причем их  $T_c$  и  $T_t$  совпадают; с ростом  $M$  температура их перехода повышается. При некотором  $M$  она «раздваивается» на  $T_c$  и  $T_t$ , т. е. появляется третье высокоэластическое состояние полимера. С дальнейшим ростом молекулярного

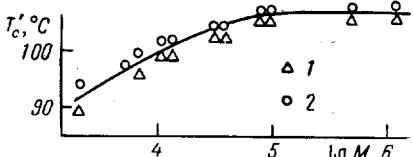


Рис. 2. Зависимость  $T_c'$ , полученной: 1 — из кривой  $\delta H = f(T)$ , 2 — из кривой  $\Delta H_2^2 = \varphi(T)$  от  $\lg M$  образцов

веса  $T_c$  остается постоянной, а  $T_t$  увеличивается. Величина  $M$ , начиная с которой  $T_c$  становится постоянной, зависит от гибкости молекулы [8, 9] и для ПС лежит в пределах  $\sim 4 \cdot 10^4$ .

Молекулярная трактовка этих явлений такова [10]: текучесть вещества требует перемещения всей молекулы, какова бы ни была ее длина, а возникновение высокоэластичности происходит при перемещении лишь отдельных участков молекулы, т. е. сегментов. Поэтому в низкомолекулярных полимергомологах, где еще не проявляется высокоэластичность и  $T_c = T_t$ ,  $T_c$  должна возрастать с ростом  $M$ . При достижении определенного  $M$  начинает появляться высокоэластичность,  $T_c (< T_t)$  определяется движением сегментов, т. е. становится независимой от размера молекулы. Отсюда можно определить сегмент [10] как отрезок, соответствующий  $M$  полимергомолога, при котором  $T_c$  становится не зависящей от длины молекулы.

Начало резкого сужения линии ЯМР ПС связывается с началом движения основной цепочки с частотой порядка  $10^5$  Гц. В низкомолекулярных фракциях ( $M = 5 \cdot 10^4$ ) это движение приводит к появлению текучести образца. На последнее указывает и вид ТМК этих полимергомологов. Но так как  $T_t$  растет с повышением  $M$ , то при этом должна увеличиваться и  $T_c'$ , т. е. сужение кривых ЯМР должно передвигаться в область более высоких температур, что и наблюдается. Для фракций с  $M \geq 5 \cdot 10^4$   $T_c'$  уже не зависит от величины молекул. Поэтому данные полимергомологи могут рассматриваться как полимеры, а молекулярное движение, приводящее к резкому сужению линии поглощения ЯМР, соответствует переходу образца в высокоэластическое состояние (а не в вязко-текущее, как это было для низкомолекулярных фракций, т. е. для олигомеров).

На основе изложенного выше молекулярный вес, равный  $5 \cdot 10^4$ , можно принять за  $M$  сегмента ПС, определенного методом ЯМР. Эта величина хорошо совпадает с размером сегмента, определенного из ТМК и равного  $4 \cdot 10^4$  [8].

С этой точки зрения становится понятной независимость вида спектра ЯМР от  $M$ , полученная в работе [1].

### Выводы

Изучены спектры ЯМР девяти различных фракций ПС в интервале температур 20—140°. Молекулярные веса исследованных образцов лежали в области от  $1,8 \cdot 10^3$  до  $1,25 \cdot 10^6$ .

Показано, что для фракций с  $M \leq 5 \cdot 10^4$  температура резкого сужения линии ЯМР увеличивается с ростом размеров макромолекул, чего не наблюдается для образцов с  $M > 5 \cdot 10^4$ . Приводится объяснение этого явления.

На основе анализа данных ЯМР в ПС оценена величина сегмента, молекулярный вес которого равен  $\sim 5 \cdot 10^4$ .

Температуры резкого сужения линии ЯМР хорошо коррелируют с температурами стеклования, определенными из термомеханических кривых.

Казанский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
16 I 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Adajima, J. A. Sauer, A. E. Woodward, J. Polymer Sci., 57, 107, 1962.
2. L. V. Holroyd, R. S. Codrington, B. A. Mrowca, E. Guth, J. Appl. Phys., 22, 6967, 1951.
3. A. Nishioka, J. Polymer Sci., 37, 163, 1959.
4. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 28.
5. R. E. Voegel, J. Polymer Sci., 8, 197, 1952.
6. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Докл. АН СССР, 157, 1413, 1964.

7. В. А. Карагин, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, **62**, 239, 1948.
  8. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, **23**, 530, 1949.
  9. В. А. Карагин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, **72**, 915, 1950.
  10. В. А. Карагин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960, стр. 44.
- 

## INFLUENCE OF MOLECULAR WEIGHT ON THE NUCLEAR MAGNETIC RESONANSE SPECTRA OF POLYSTYRENE

*A. I. Maklakov, E. I. Nagumanova*

### S u m m a r y

The Nuclear Magnetic Resonanse (NMR) spectra in 9 fractions of polystyrene with molecular weight ranging from  $1,8 \cdot 10^3$  to  $1,25 \cdot 10^6$  were studied at the temperatures of 20–140°. The shape of the curves of the temperature dependances of the line width and the second moment in NMR spectra depends on the molecular weight for the fractions with molecular weights lower than  $5 \cdot 10^4$ . For the fractions with higher molecular weight this dependence does not hold. On the basis of NMR data the evaluation of the polystyrene segment was done.

---