

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

1965

№ 2

УДК 678.01 : 53

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ОРИЕНТАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКНАХ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

А. И. Кольцов, М. В. Волькенштейн

Анизотропия спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ориентированных полимеров, в частности полимерных волокон, неоднократно наблюдалась экспериментально [1—7]. В ряде работ получены теоретические зависимости среднеквадратичной ширины (второго момента) линии ЯМР ($\overline{\Delta H^2}$) от угла Φ между осью волокна и вектором напряженности магнитного поля. Соответствующие расчеты заключаются в преобразовании выражения, полученного Ван-Флеком [8] для $\overline{\Delta H^2}$ монокристаллов, к случаю волокон, т. е. образцов с аксиальной симметрией.

Паулс [9] получил $\overline{\Delta H^2}_F$ для полиэтилена с идеальной ориентацией полимерных цепей вдоль оси волокна, учитывая анизотропию вклада в $\overline{\Delta H^2}$ пары протонов метиленовой группы и считая вклады других пар протонов изотропными. Расчет сделан для плоской полимерной цепи, где связи в метиленовых группах перпендикулярны оси макромолекулы. Между теоретической кривой $\overline{\Delta H^2}(\Phi)$ и экспериментальной есть заметное расхождение, вызванное, возможно, неучтеною анизотропией вкладов других пар ядер (протонов) в общий $\overline{\Delta H^2}$.

Цванкин и Федин [10] рассчитали зависимость $\overline{\Delta H^2}(\Phi)$ для пары ядер, справедливую при любых углах между осью полимерной цепи и межъядерным вектором. Это позволяет учесть анизотропию всех вкладов в $\overline{\Delta H^2}$ и получить точную зависимость $\overline{\Delta H^2}(\Phi)$ для идеально ориентированного волокна, задавшись определенным строением полимерной цепи.

Ямагата и Хирота [6] получили общее выражение для анизотропии второго момента $\overline{\Delta H^2}(\Phi)$ для волокон с неполной ориентацией полимерных цепей вдоль оси волокна. Используя функцию распределения макромолекул по углам ψ между осью макромолекулы и осью волокна, предложенную Кратки [11], и известные параметры кристаллических решеток, авторы рассчитали зависимости для кристаллических полиэтилена, поливинилового спирта и тефлона и сравнили их с экспериментальными данными. В ряде случаев получилось хорошее согласие теории и эксперимента.

Наконец, в работе Слонима и Урмана [12] получены общие выражения $\overline{\Delta H^2}(\Phi)$ как для волокон, так и для ориентированных полимерных пленок и рассмотрены случаи различных функций распределения полимерных цепей относительно направления вытяжки волокон и пленок.

Цель нашей работы — использовать явление анизотропии второго момента линии ЯМР для количественной оценки степени ориентации полимерных цепей в волокнах, не задаваясь конкретной функцией распределения. Механические и физико-химические свойства волокон сильно зависят от степени ориентации макромолекул, достигнутой в процессах прядения и последующей вытяжки, поэтому оценка этой величины методом ЯМР представляет существенный интерес [13].

Вывод общего выражения для степени ориентации макромолекул в волокнах

Формула Ван-Флека [8] для второго момента монокристаллов, содержащих магнитные ядра одного сорта, имеет вид:

$$\overline{\Delta H^2} = \frac{3}{2} \frac{I(I+1)}{I^2} \mu^2 \frac{1}{N} \sum_{j < k} \frac{3(\cos^2 \theta_{jk} - 1)^2}{R_{jk}^6}. \quad (1)$$

Здесь I и μ — спин и магнитный момент резонирующих ядер, N — число таких ядер в элементарной ячейке монокристалла (а в случае поли-

меров — в мономерном звене); R_{jk} — расстояния между ядрами j и k , а θ_{jk} — угол между направлением магнитного поля и межъядерным вектором. Использование этого выражения обосновано при отсутствии заметного молекулярного движения.

Наличие аксиальной симметрии в полимерных волокнах позволяет усреднить угловой фактор

$$S_{jk} = (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^2 \quad (2)$$

по некоторым направлениям в пространстве, принимаемым межъядерным вектором R_{jk} .

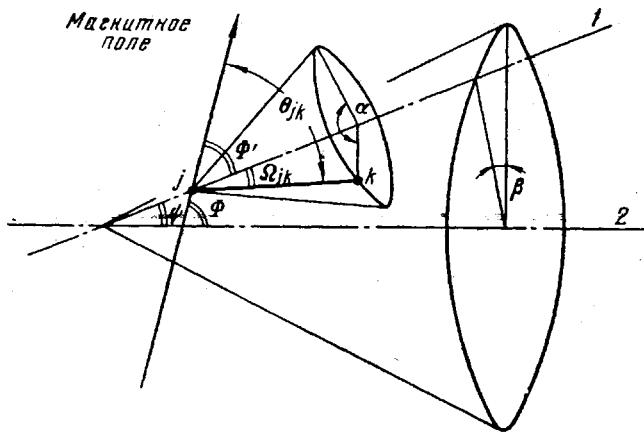


Рис. 1. 1 — Ось макромолекулы, 2 — ось волокна

Для этого выразим θ_{jk} через другие углы (см. рис. 1)

$$\cos \theta_{jk} = \cos \Omega_{jk} \cos \Phi' + \sin \Omega_{jk} \sin \Phi' \cos \alpha, \quad (3)$$

где Ω_{jk} — угол, образуемый межъядерным вектором R_{jk} и осью макромолекулы, Φ' — угол между магнитным полем и осью макромолекулы, а α — азимут межъядерного вектора.

Выражение, аналогичное (3), можно написать и для Φ'

$$\cos \Phi' = \cos \Phi \cdot \cos \psi + \sin \Phi \sin \psi \cdot \cos \beta, \quad (4)$$

где Φ — угол между магнитным полем и осью волокна; ψ — угол между осью макромолекулы (или ее части) и осью волокна, а β — азимут макромолекулы.

В силу аксиальной симметрии и произвольности поворота макромолекулы вокруг своей оси в аморфных и поликристаллических волокнах все значения углов α и β равновероятны.

Подставляя (3) и (4) в (2) и усредняя по углам α и β , мы получим выражение для S_{jk} . Расчет аналогичен проделанному, например, в [6], однако окончательное выражение мы напишем в несколько иной форме.

$$\begin{aligned} \bar{S}_{jk} = & 4 - 12(x + y + z) + 9(x^2 + y^2 + z^2) + 54(xy + yz + zx) - \\ & - 45(x^2y + x^2z + y^2x + y^2z + z^2x + z^2y) - 261xyz + \\ & + \frac{345}{8}(x^2y^2 + y^2z^2 + z^2x^2) + 225(x^2yz + y^2xz + z^2xy) - \\ & - \frac{1575}{8}(x^2y^2z + y^2z^2x + z^2x^2y) + \frac{11025}{64}y^2y^2z^2, \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$\left. \begin{array}{l} x = \sin^2 \Omega_{jk} \\ y = \sin^2 \Phi \\ z = \sin^2 \psi \end{array} \right\}. \quad (6)$$

Из (5) и (6) следует, что все углы Ω_{jk} , Φ и ψ одинаково входят в выражение для $\bar{S}_{jk}(\Omega_{jk}, \Phi, \psi)$. В случае равновероятных значений любого из этих углов средние значения квадрата синуса и его четвертой степени равны соответственно $2/3$ и $8/15$. При этом \bar{S}_{jk} оказывается равным $4/5$, т. е. изотропному среднему углового фактора в формуле (1). Сгруппировав в выражении (5) члены с одинаковыми степенями $\sin \psi$ и заменив $\sin^2 \psi$ и $\sin^4 \psi$ на их средние значения, получим:

$$\bar{S}_{jk} = a_0(\Omega_{jk}, \Phi) + a_2(\Omega_{jk}, \Phi) \overline{\sin^2 \psi} + a_4(\Omega_{jk}, \Phi) \overline{\sin^4 \psi}, \quad (7)$$

$$\left. \begin{array}{l} \overline{\sin^2 \psi} = \int_0^{\pi/2} \sin^2 \psi F(\psi) \sin \psi d\psi \\ \overline{\sin^4 \psi} = \int_0^{\pi/2} \sin^4 \psi F(\psi) \sin \psi d\psi \end{array} \right\}. \quad (8)$$

Здесь $F(\psi)$ — нормированная функция распределения полимерных цепей в волокне по углам ψ .

Подставив (7) в (1), получим окончательное выражение для второго момента полимерных волокон.

$$\overline{\Delta H^2} = \frac{1}{N} (A_0 + A_2 \overline{\sin^2 \psi} + A_4 \overline{\sin^4 \psi}), \quad (9)$$

где A_0 , A_2 и A_4 — коэффициенты, зависящие от угла между осью волокна и магнитным полем и от угла Ω_{jk} , т. е. от конформации полимерной цепи

$$A_n = \frac{3}{2} \frac{I(I+1)}{I^2} \mu^2 \sum_{j < k} \frac{a_n(\Omega_{jk}, \Phi)}{R_{jk}^6} \quad (n = 0, 2, 4). \quad (10)$$

При идеальной ориентации макромолекул $\overline{\sin^2 \psi}$ и $\overline{\sin^4 \psi}$ равны нулю и выражение (9) становится идентичным полученному в работе [10].

Сгруппировав члены в (5) с равными степенями $\sin \Phi$ и подставив получившееся выражение в (1), придем к теоретической зависимости второго момента волокна от угла Φ , полученной в [6]

$$\overline{\Delta H^2} = \frac{1}{N} (B_0 + B_2 \overline{\sin^2 \Phi} + B_4 \overline{\sin^4 \Phi}). \quad (11)$$

Здесь коэффициенты зависят от конформации и функции распределения полимерных цепей и для расчета необходимо задаться конкретной функцией $F(\psi)$.

Наша цель — определить $\overline{\sin^2 \psi}$ и $\overline{\sin^4 \psi}$ — количественные характеристики ориентации макромолекул в волокне, что можно сделать, не зная конкретного вида $F(\psi)$.

Для этого подставляем в (9) $A_0(\Phi)$, $A_2(\Phi)$ и $A_4(\Phi)$, рассчитанные для известной конформации полимерных цепей, и экспериментальные значения $\overline{\Delta H^2}(\Phi)$.

Решая систему уравнений вида (9), для двух значений угла Φ находим искомые величины $\overline{\sin^2 \psi}$ и $\overline{\sin^4 \psi}$. В принципе, сравнивая обе эти величины, можно получить информацию о функции распределения. Однако для этого необходима высокая чувствительность спектрометра ЯМР и хорошая воспроизводимость спектров.

Можно ожидать, что в достаточно ориентированных волокнах $\overline{\sin^2 \psi} \gg \overline{\sin^4 \psi}$. В этом случае последним членом выражения (9) можно пренебречь, что упрощает определение $\overline{\sin^2 \psi}$.

Если конформация макромолекул неизвестна, ее можно грубо определить, сравнивая экспериментальную кривую $\Delta H^2(\Phi)$ с теоретическими кривыми, рассчитанными для различных конформаций полимерных цепей в идеально ориентированном волокне ($1/N A_0(\Phi)$). Ниже будет показано, что кривые $A_0(\Phi)$ для различных возможных конформаций ряда полимеров достаточно сильно отличаются друг от друга, что благоприятствует определению доминирующей конформации макромолекул.

Расчет для волокон из поливинилового спирта (ПВС)

По данным рентгеноскопии, волокна из ПВС, изучаемые нами, являются аморфными или частично кристаллическими. Поэтому здесь, в отличие от [6], не представляется возможным точно учесть межмолекулярный вклад в ΔH^2 . Его величина предполагается изотропной и оценивается как разность между экспериментальным значением ΔH^2 изотропного образца и теоретической величиной внутримолекулярного вклада, рассчитанной

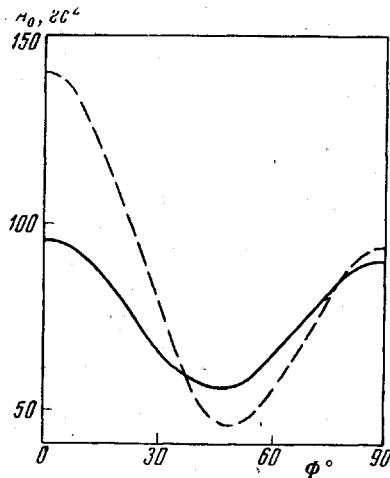


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $A_0(\Phi)$ для волокон из поливинилового спирта с различными конформациями макромолекул.

Сплошная линия — для плоской синдиотактической цепи; пунктирная — для спиральной изотактической цепи.

Рис. 3. Зависимость $A_2(\Phi)$ и $A_4(\Phi)$ для волокон из поливинилового спирта с различными конформациями макромолекул.

Сплошные линии — для плоской синдиотактической цепи; пунктирные — для спиральной изотактической цепи

по формуле Ван-Флека для изотропных материалов. (Эта формула получается из (1) заменой числителя под знаком суммы фактором $4/5$.)

Ориентация связи О—Н неизвестна и, видимо, произвольна в аморфных волокнах. Поэтому вклад в ΔH^2 пар ядер, включающих гидроксильный протон, также считается изотропным. Его величина берется усредненной по возможным ориентациям связи ОН. Эти вклады будут учтены как добавки к $A_0(\Phi)$, не зависящие от Φ .

Нам представляется, что эти допущения внесут незначительную погрешность при определении $\sin^2 \Phi$ и $\sin^4 \Phi$ по сравнению с экспериментальной погрешностью определения ΔH^2 .

Расчет проведен для двух наиболее вероятных конформаций макромолекул полимеров вида $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$: плоская синдиотактическая и спиральная [0, 120] изотактическая цепи [14].

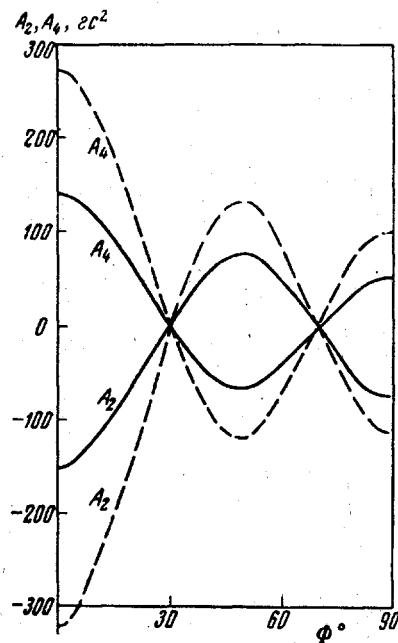


Рис. 3

Использованы следующие значения длин связей: $R_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}$; $R_{C-H} = 1,90 \text{ \AA}$; $R_{C-O} = 1,42 \text{ \AA}$; $R_{O-H} = 0,96 \text{ \AA}$. Угол между связями — тетраэдрический. Точно учитывались взаимодействия между протонами, удаленными друг от друга не более чем на 5 \AA .

Полученные теоретические зависимости $A_n(\Phi)$ ($n = 0, 2, 4$) приведены на рис. 2 и 3. Кривые для разных конформаций (плоская и спиральная) существенно отличаются друг от друга.

Теоретические значения \bar{H}^2 , рассчитанные по формуле Ван-Флека для изотропных материалов, близки к экспериментальным, полученным при комнатной температуре для изотропных образцов волокон из ПВС, исследуемых нами. Это указывает на отсутствие заметного молекулярного движения в ПВС и, в силу этого, на применимость описанной методики. Экспериментальная часть работы будет описана в другой статье.

В заключение следует отметить, что приведенные на рис. 2 зависимости $A_n(\Phi)$ можно использовать практически без изменений для волокон из других полимеров. Например, чтобы перейти к полиакрилонитрилу и поливинилхлориду, достаточно вычесть из $A_0(\Phi)$ изотропную добавку членов, включающих гидроксильный протон.

Выводы

1. Предложена методика оценки степени ориентации макромолекул полимерных волокон при помощи спектров ЯМР. Методика основана на теории вторых моментов линий ЯМР и применима в случае неизвестной функции распределения полимерных цепей волокон.

2. Сделаны подготовительные расчеты для определения степени ориентации макромолекул в волокнах из поливинилового спирта, полиакрилонитрила и поливинилхлорида. Показано существенное различие анизотропии второго момента в случаях спиральных и плоских полимерных цепей.

3. Указана возможность определения доминирующей конформации полимерных цепей сравнением экспериментальной и теоретической зависимостей второго момента линии ЯМР от угла между направлением магнитного поля и осью волокна.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
10 IV 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. W. P. Slichter, J. Polymer Sci., 24, 173, 1957.
2. D. W. Mc Call, W. P. Slichter, J. Polymer Sci., 26, 171, 1957.
3. D. Hyndman, G. F. Origlio, J. Polymer Sci., 44, 259, 1960.
4. D. Hyndman, G. F. Origlio, J. Polymer Sci., 39, 556, 1959.
5. D. Hyndman, O. F. Origlio, J. Polymer Sci., 46, 159, 1960.
6. K. Yamagata, S. Hirota, Oyo Butsuri, 30, 4, 261, 1961.
7. C. A. Boye, V. W. Goodlett, J. Appl. Phys., 34, 59, 1963.
8. J. H. Van Vleck, Phys. Rev., 74, 1168, 1948.
9. J. O. Powles, Polymer, 1, 219, 1960.
10. Д. Я. Цваники, Э. И. Федина, Ж. структ. химии, 3, 101, 1962.
11. О. Кратку, Kolloid-Z., 64, 13, 1933.
12. И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, Ж. структ. химии, 3, 216, 1963.
13. Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, А. И. Колцов, Х. научн. конф. Ин-та высокомолекулярных соединений АН СССР, Тезисы докладов, Ленинград, 1963.
14. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 2, 628, 1960.

ESTIMATION OF THE DEGREE OF ORIENTATION OF MACROMOLECULES IN POLYMER FIBERS BY MEANS OF THE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

A. I. Koltsov, M. V. Volkenshtein

S u m m a r y

A procedure has been proposed for estimating the degree of orientation of macromolecules in fibers, based on measurement of the anisotropy of nuclear magnetic resonance spectra of the oriented polymers. Calculations for polyvinylalcohol fibers have been made, the results of which may be considered as preparatory for use with other polymers. It has been shown that the dominating conformation of polymer chains may be determined in sufficiently oriented fibers.