

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1965

УДК 678.01:53+678.74

МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ В ПОЛИ-2,5-ДИФТОРСТИРОЛЕ, ОПРЕДЕЛЯЕМОЕ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

М. В. Волькенштейн, А. И. Кольцов, А. С. Хачатуров

Ранее были изучены температурные зависимости вторых моментов (ΔH_F^2) линии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) поли-2-фтор-5-метилстирола (ПФМС) [1, 2] и полипарафторстирола (ППФС) [3]. В первом случае обнаружено двуступенчатое уменьшение второго момента линии ЯМР ядер фтора (ΔH_F^2) при температуре размягчения (110°) и при 85° . Переход при 85° на кривой $\Delta H_F^2(T)$ объяснен наличием крутильных колебаний радикалов. Для ППФС наблюдался только один переход на кривых $\Delta H_F^2(T)$ и $\Delta H_n^2(T)$ при температуре размягчения (115°). В этом полимере ядро фтора находится на оси крутильных колебаний и не перемещается в пространстве при таких колебаниях. Поэтому они заметно не влияют на ΔH_F^2 .

В этой работе для подтверждения сделанных ранее выводов изучена молекулярная подвижность в поли-2,5-дифторстироле (ПДФС).

Экспериментальная часть

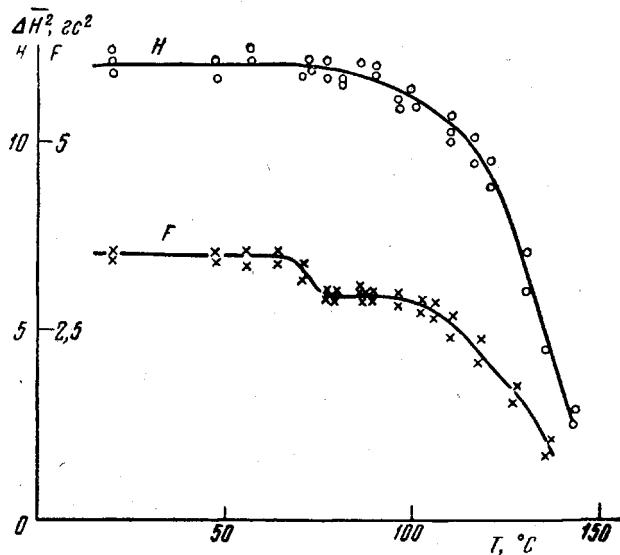
ПДФС получен радикальной полимеризацией, дважды переосажден из раствора в бензole и высущен в вакууме при 60° до постоянного веса. Температура размягчения равна 110° . Образец ПДФС представлял собой цилиндр диаметром 7,5 и высотой 15 мм, спрессованный под давлением 5000 кг/см². Спектры ЯМР получены на спектрометре JNM-3 при напряженности поля 6800 Гц. Температурные зависимости вторых моментов линий протонного резонанса $\Delta H_n^2(T)$ и резонанса ядер фтора $\Delta H_F^2(T)$ сняты в диапазоне от 20 до 150° и представлены на рисунке. Кривая $\Delta H_F^2(T)$, кроме снижения при температуре размягчения (110°), имеет переход при 72° . Величина ΔH_n^2 существенно не меняется вплоть до 110° .

Обсуждение результатов

Рассчитаны теоретические значения внутримолекулярного вклада в ΔH_F^2 для различных возможных конформаций макромолекул ПДФС, так же, как это было сделано для ПФМС [1, 2]. При этом предполагалось отсутствие молекулярного движения. Для плоской синдиотактической цепи эти значения колеблются от 2,3 до 2,7 Гц² в зависимости от ориентации радикалов. Максимальная величина 2,7 Гц² получена для макромолекулы, в которой ядра фтора, занимающие положение 2 в фенильном кольце, находятся под основной цепочкой углеродных атомов. В этом случае расхождение с экспериментальной величиной ΔH_F^2 ($3,5 \pm 0,1$) Гц² невелико и может быть объяснено межмолекулярным вкладом. Следует отметить, что эта конформация ПДФС идентична конформации, найденной для ПФМС [1, 2].

Величины внутримолекулярного вклада в $\bar{\Delta}H^2_F$ для различных вариантов спиральной изотактической цепи ($1,2-2,2 \text{ гс}^2$) далеки от экспериментального значения. Следовательно, можно считать макромолекулы ПДФС плоскими синдиотактическими цепями, в которых отсутствует заметное молекулярное движение ниже 70° .

Для жесткой и плоской макромолекулы рассчитан внутримолекулярный вклад в $\bar{\Delta}H^2_H$ ($9,7 \text{ гс}^2$). Экспериментальное значение $\bar{\Delta}H^2_H$ при комнатной



Зависимость вторых моментов линий ЯМР ПДФС от температуры: Н — протонный резонанс, F — резонанс ядер фтора

температуре равно $(12,0 \pm 0,3) \text{ гс}^2$. Разница $2,3 \text{ гс}^2$ — вполне разумная величина для межмолекулярного вклада.

При 72° $\bar{\Delta}H^2_F$ уменьшается на $0,5 \text{ гс}^2$. Как и ранее [1, 2], мы считаем, что такой переход вызван синфазными крутильными колебаниями радикалов. Исходя из идентичности конформации ПДФС и ПФМС (см. выше), можно заключить, что вклад в $\bar{\Delta}H^2_F$ ПДФС ядер фтора в положении 2 фенильного кольца вдвое меньше величины $\bar{\Delta}H^2_F$ для ПФМС ($5,0 \text{ гс}^2$) ввиду наличия двух ядер фтора в мономерном звене ПДФС (см. формулу Ван-Флека [1]). Этот вклад составляет $2,5 \text{ гс}^2$. На долю ядер фтора в положении 5 приходится $1,0 \text{ гс}^2$. Нам представляется, что при наличии крутильных колебаний уменьшение $\bar{\Delta}H^2_F$ происходит в основном за счет вкладов сближенных между собой ядер фтора, находящихся в положении 2 фенильного радикала. Тогда при равных амплитудах колебаний изменение $\bar{\Delta}H^2_F$ ПДФС будет вдвое меньше соответствующего изменения для ПФМС. Уменьша вдвое наблюдаемое изменение $\bar{\Delta}H^2_F$ ПМФС [1, 2], получаем $0,7 \text{ гс}^2$, что близко к величине $0,5 \text{ гс}^2$ — изменению $\bar{\Delta}H_F^2$ для ПДФС при 72° .

Однако, имея в виду принятые допущения, из этого совпадения не следует делать вывод о равенстве амплитуд колебаний радикалов в обоих полимерах. Стерические препятствия таким колебаниям неодинаковы у ПДФС и ПФМС. (Этим, возможно, объясняются разные температуры, при которых начинается движение радикалов в этих полимерах). Приведенное рассуждение может служить лишь качественным объяснением значительно меньшей величины изменения $\bar{\Delta}H^2_F$ ПДФС по сравнению с ПФМС.

По формуле Эндрю [4] была произведена оценка влияния крутильных колебаний радикалов на величину $\overline{\Delta H^2}_H$. Соответствующее изменение $\overline{\Delta H^2}_H$ значительно меньше, чем в ПМФС, и не выходит за пределы экспериментальной погрешности. Из рисунка видно, что и на опыте не наблюдается существенного уменьшения $\overline{\Delta H^2}_H$ вплоть до температуры размягчения.

Выводы

1. Получены температурные зависимости вторых моментов линии ЯМР ядер фтора и водорода для поли-2,5-дифторстирола в интервале температур 20—150°. Кривая $\overline{\Delta H^2}_F(T)$ имеет два перехода: при 72 и при 110°.

2. Сравнением экспериментальной величины $\overline{\Delta H^2}_F$ при комнатной температуре с теоретическими величинами для различных возможных структур полимерной цепи найдено, что наиболее подходящей моделью макромолекулы исследуемого полимера является плоская синдиотактическая цепочка.

3. Наличие перехода на кривой $\overline{\Delta H^2}_F(T)$ при 72° указывает, что ниже температуры размягчения начинается движение радикалов полимера. При этом подвижность основной цепи заметно не меняется, о чем свидетельствует неизменность $\overline{\Delta H^2}_H$.

4. Движение радикалов охарактеризовано как синфазные крутильные колебания.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 IV 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Абдрашитов, Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, А. И. Колыцов, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., 5, 405, 1963.
2. R. Abd raschitov, N. Baschenov, A. Chatschaturov, A. Koltsov, M. Wolkenstein, Z. Phys. Chem., 220, 413, 1962.
3. Р. А. Абдрашитов, Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, А. И. Колыцов, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., 6, 1871, 1964.
4. E. R. Andrew, J. Chem. Phys., 18, 607, 1950.

MOLECULAR MOTION IN POLY-2,5-DIFLUOROSTYRENE AS DETERMINED BY NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

M. V. Volkenshtein, A. I. Koltsov, A. S. Khachaturov

Summary

The temperature dependence of the second moments of proton and fluorine n.m.r. lines bear evidence of the presence of torsional vibrations of the radicals at temperatures below the softening point of the polymer. A comparison of the theoretical values for the second moments with the experimental leads to the conclusion that the most suitable model for the macromolecule of this polymer is a planar syndiotactic chain.