

УДК 678.01:53+678.674

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ  
В РЯДЕ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ  
ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

**Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев**

Целью настоящей работы являлось исследование молекулярной подвижности в сложных полиэфирах ароматических и алифатических спиртов и кислот посредством изучения спин-решеточной релаксации протонов и установление корреляции с данными диэлектрических исследований в интервале температур намного выше температуры стеклования ( $T \gg T_c$ ). Обозначения и структурные формулы полимеров, изученных в настоящей работе, приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Наименование и структурная формула полимеров**

Материал	Обозначение	Структурная формула повторяющегося звена
Полиэтилентерефталат	ПЭТ	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}- \end{array}$
Смешанный полиэфир этилентерефталата и этиленсебацината 50/50%	Сополимер ЭТ и ЭС	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}- \\ \text{O} \\    \\ \text{O} \\    \\ -\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{C}- \end{array}$
Полидиансебацинат	ПДС	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Полидианкарбонат	ПДК	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Полидиантерефталат	ПДТ	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Примечание. Кроме ПДС, все полимеры были частично кристаллическими.

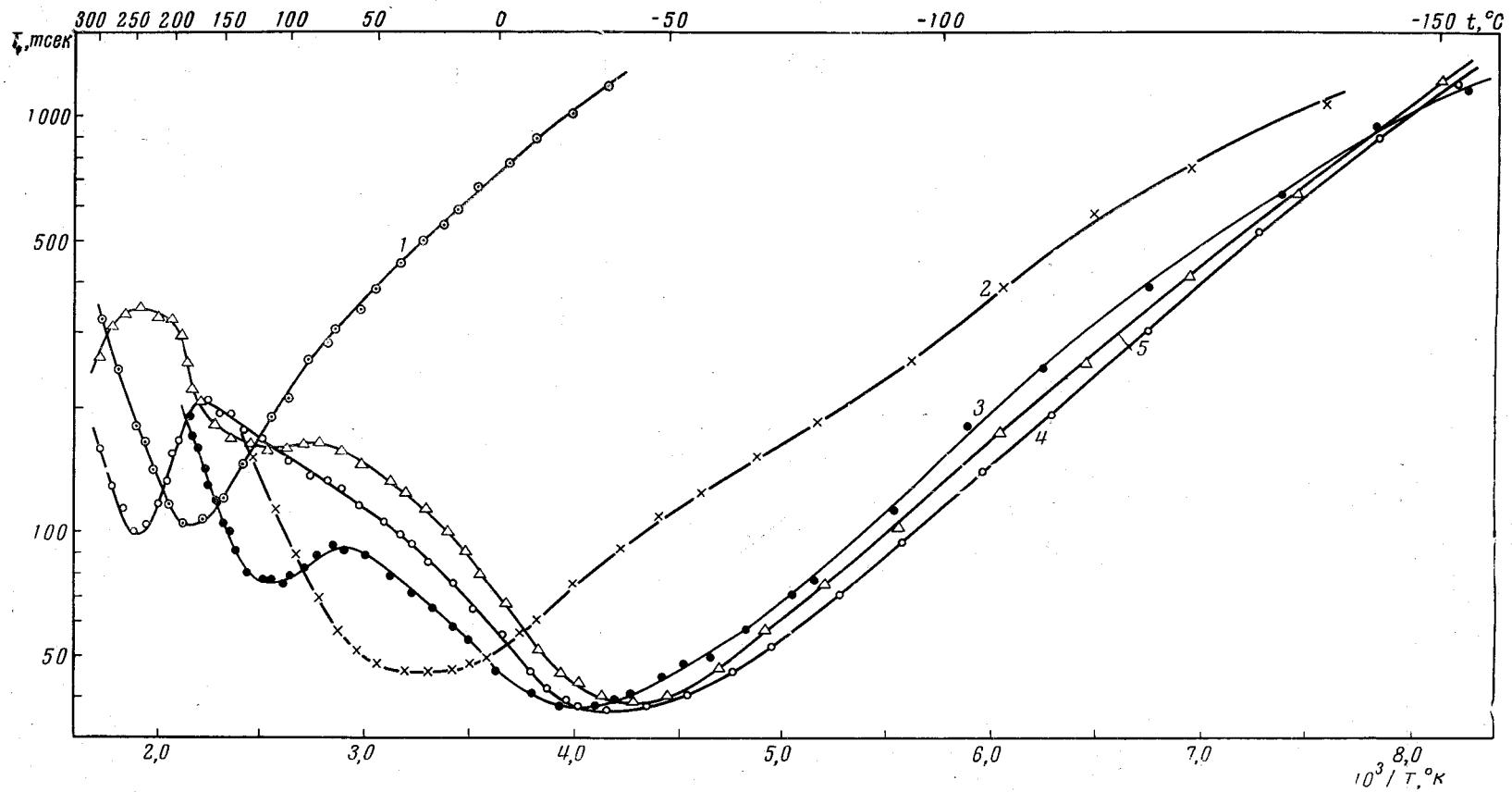
## Экспериментальная часть

Время спин-решеточной релаксации протонов ( $T_1$ ) измеряли при помощи импульсного спектрометра, работающего на частоте 18,6 мгц. Как показали измерения  $T_1$ , выполненные по способу двух импульсов 90°, восстановление ядерной намагниченности в каждом из исследованных полимеров было экспоненциальным. Другими словами, набор времен спин-решеточной релаксации, соответствующих протонам различных атомных групп или протонам одних и тех же групп, но находящихся в кристаллической и аморфной областях, либо отсутствовал, либо времена были настолько близки, что разделить их не оказалось возможным. Поэтому в большинстве случаев измерение времени  $T_1$  производили по более удобному способу Карра и Парселя [1] (последовательность импульсов 180, 90°). Длительность импульса 90° составляла 1,5 мксек, время восстановления чувствительности приемника после действия импульса — менее 10 мксек. Это позволило уверенно наблюдать сигнал свободной ядерной индукции в полимерах, находящихся в стеклообразном состоянии. Точность измерения времени  $T_1$  в интервале температур от +300 до -150° составляла ±5%. Термостатирование образца в указанном интервале температур производилось с точностью ±1°. Образцы готовили прессованием и помещали в катушку спектрометра в пирексовых ампулах.

## Результаты и их обсуждение

Зависимости времени спин-решеточной релаксации (в логарифмическом масштабе) от температуры для всех исследованных полимеров представлены на рисунке. Для ПЭТ эта зависимость имеет минимум, лежащий при 192°, т. е. значительно выше температуры стеклования полимера (~90°), но ниже температуры плавления, равной 255—260° [2]. Данные работы [2, 4, 5, 6] свидетельствуют о том, что этот минимум обусловлен сегментальным тепловым движением в аморфных областях полимера. Асимметрия минимума со стороны низких температур может быть связана с началом движения групп —O—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—O— [6].

В сополимере ЭТ и ЭС также наблюдается один широкий минимум, обусловленный наложением нескольких областей релаксации, которые могут быть связаны при низких температурах с подвижностью алифатических участков монозвена, а при высоких температурах с сегментальным тепловым движением. Подвижность длинных алифатических участков из 6—10 метиленовых групп наблюдалась ранее механическим (динамическим) методом и методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в полигекса- и полидекаметилентерефталатах [4, 6], а также в полиамидах [7, 8] (нейлон 6-6 и 6-10). В полиэфирах дианового спирта удалось наблюдать две области релаксации. Так, температурная зависимость времени  $T_1$  для ПДС имеет два минимума. Минимум, лежащий выше температуры стеклования, обусловлен сегментальным тепловым движением [3]. Второй минимум, расположенный при -23°, как это будет показано ниже, связан главным образом с заторможенным вращением метильных групп вокруг оси симметрии. Однако на этот процесс наложен другой — обусловленный движением участков цепи из восьми метиленовых групп. То, что наблюдаемый ниже температуры стеклования минимум отражает в основном подвижность метильных групп, демонстрирует зависимость  $T_1$  от температуры для ПДК, в котором метиленовых групп вообще нет, но минимум наблюдается около -32°. Исходя из данных работ [9, 10], этот минимум можно приписать заторможенному вращению метильных групп. Минимум, обусловленный сегментальной подвижностью в ПДК, наблюдается при 245°, т. е. при температуре, почти на 100° превышающей температуру стеклования, которая для этого полимера равна 145—149° [3]. Наконец, в последнем представителе исследованного ряда — в ПДТ, при температурах ниже температуры стеклования (по диэлектрическим данным  $T_c = 200^{\circ}$ ) [3], кроме минимума  $T_1$ , обусловленного вращением —CH<sub>3</sub>-групп, наблюдается также минимум, обусловленный, по-видимому, движением группы  $\text{---O---C=---}\underset{\text{O}}{\text{C}}\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\underset{\text{O}}{\text{C}}\text{---C---O---}$ . Это предположение не про-



Зависимость времени спин-решеточной релаксации от температуры для ПЭТ (1), сополимера ЭТ и ЭС (2), ПДС (3), ПДК (4), ПДТ (5)

тиворечит данным диэлектрических измерений [3]. Что касается минимума, связанного с движением сегментов, то он не пройден и лежит при более высоких температурах, о чем свидетельствует наблюдаемое снижение  $T_1$  (выше 300°).

Анализ экспериментальных результатов можно провести на основании теории Кубо — Томита [11], учитывющей релаксационный процесс с одним-единственным временем корреляции ( $\tau_c$ ). Согласно этой теории

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} \gamma^4 \hbar^2 b^{-6} \left[ \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right], \quad (1)$$

где  $\gamma$  — гиromагнитное отношение,  $b$  — среднее расстояние между протонами,  $\omega$  — резонансная круговая частота. Из этого соотношения видно, что при  $\omega\tau_c = 0,6158$  время спин-решеточной релаксации будет иметь минимум. Величина времени  $T_1$  в минимуме определяется средним расстоянием между протонами и резонансной частотой:

$$1 / T_{1\min} = 0,4275 \gamma^4 \hbar^2 b^{-6} / \omega.$$

Соотношение (1) модернизировано Коннором [12] для случая спектра времен корреляции с использованием функции спектральной плотности Фуосса и Кирквуда:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{A\beta}{\omega} \left[ \frac{(\omega\tau_c)^\beta}{1 + (\omega\tau_c)^{2\beta}} + 2 \frac{(2\omega\tau_c)^\beta}{1 + (2\omega\tau_c)^{2\beta}} \right]. \quad (2)$$

Здесь  $\beta$  — параметр распределения времен корреляции,  $A$  определяется экспериментально из величин  $T_{1\min}$ ,  $\tau_c$  — наивероятное время корреляции. Для области высоких температур, где  $\omega\tau_c \ll 1$ , выражение (2) можно записать:  $1 / T_1 = B\tau_c^\beta$ , где  $B$  — коэффициент, зависящий от среднего расстояния между протонами, резонансной частоты и параметра распределения времен корреляции. Полагая  $\tau_c = \tau_0 \exp(U/RT)$ , а  $\beta$  — постоянным, из наклона зависимости  $\lg T_1$  от  $1/T$ , равного  $-(\beta U/2,3R)$ , можно определить энергию активации  $U$  с учетом величины параметра распределения времен корреляции. Величина параметра  $\beta$  может быть оценена из данных диэлектрических измерений.

Возвращаясь к экспериментальным данным, заметим, что в полиэфирах дианового спирта основным движением, приводящим к спин-решеточной релаксации при температурах ниже  $T_c$ , является заторможенное вращение метильных групп. По наклону прямолинейных участков зависимости  $\lg T_1 = \phi(1/T)$  в области низких температур ( $\omega\tau_c \gg 1$ ) можно определить энергию активации этого релаксационного процесса без учета распределения времен корреляции, т. е. полагая  $\beta = 1$ .

Во всех полиэфирах дианового спирта энергия активации вращения —  $\text{CH}_3$ -группы оказалась равной 2 ккал/моль, что совпадает с величиной, найденной из температурной зависимости ширины резонансной линии для полидианкарбоната [9]. Нет оснований сравнивать эту величину с энергией активации дипольно-радикального процесса, определенной из данных диэлектрических измерений [3], так как в данном случае указанный метод и метод ЯМР следят за подвижностью различных атомных групп. По величине времени  $T_1$  в минимуме, обусловленном подвижностью метильных групп, можно определить среднее расстояние между протонами в этой группе. Расчет дает  $b = 2,06 \text{ \AA}$ . В действительности расстояние между протонами в метильной группе равно  $1,8 \text{ \AA}$ . Расхождение может быть объяснено наличием распределения времен корреляции, что приводит к завышению  $T_1$  в минимуме и, следовательно, среднего расстояния между протонами.

Рассмотрим теперь релаксацию, связанную с сегментальным тепловым движением. По данным диэлектрических измерений [13–15], при температурах, значительно превышающих  $T_c$ , кажущаяся энергия активации процесса дипольно-эластической релаксации резко уменьшается, приближаясь к величине энергии активации дипольно-радикального процесса. Другими словами, температурная зависимость наивероятного времени дипольно-эластической релаксации выходит на продолжение температурной зависимости времени дипольно-радикальной релаксации. Теоретическая интерпретация этого явления дана в работе [16], согласно которой при температурах  $T \gg T_c$  скорость кооперативных молекулярных перегруппировок, обусловливающих процесс дипольно-эластической релаксации, превышает скорость переориентации диполя, находящегося в цепи или в боковой группе (релаксация дипольно-радикального типа). Наступает так называемое «вырождение» дипольно-эластического процесса, т. е. слияние дипольно-эластического и дипольно-радикального процессов, но теперь время релаксации определяет наиболее медленный процесс, в данном случае — дипольно-радикальный. При этом энергия активации этого объединенного процесса должна быть порядка энергии активации дипольно-радикального процесса.

Таблица 2

Сравнение данных диэлектрических измерений [13, 15] и ЯМР

Полимер	$T_c$ , °C	Диэлектрический метод				ЯМР	
		$U_{\text{дип-эл}}$ при $T > T_c$ , ккал/моль	$U_{\text{дип-эл}}$ при $T \gg T_c$ , ккал/моль	$U_{\text{дип-рад.}}$ , ккал/моль	$\tau_0$ , сек	$U_{\text{сегм}}$ при $T \gg T_c$ , ккал/моль	$\tau_0$ , сек
ПЭТ	90	92	22	12	$10^{-15}$	6,9	$3 \cdot 10^{-12}$
ПДС	21	68	26	7	$10^{-13}$	6,2	$2 \cdot 10^{-12}$

Табл. 2 демонстрирует значительное уменьшение кажущейся энергии активации дипольно-эластического процесса ( $U_{\text{дип-эл}}$ ) при переходе от области температур  $T > T_c$  к температурам  $T \gg T_c$ , где ее величина достигает значений, характерных для релаксационных процессов дипольно-радикального типа. Это свидетельствует о малости кинетической единицы, которой, по-видимому, является участок цепи макромолекулы размером в одно-два повторяющихся звена [14].

Если высокотемпературный процесс, наблюдаемый методом ЯМР, идентичен процессу, наблюдаемому диэлектрическим методом, то следует ожидать, что энергия активации ( $U_{\text{сегм}}$ ), определенная по наклону высокотемпературного прямолинейного участка зависимости  $\lg T_1 = \varphi(1/T)$ , будет близка к энергии активации дипольно-радикального процесса ( $U_{\text{дип-рад.}}$ ). Значения  $U_{\text{сегм}}$  при  $T \gg T_c$  приведены в табл. 2. Видно, что они близки к значениям  $U_{\text{дип-рад.}}$ . Величины  $U_{\text{сегм}}$  определены без учета параметра распределения времен корреляции, поскольку они относятся к области более высоких температур по сравнению с температурами, при которых параметр  $\beta$  может быть определен из данных диэлектрических измерений. Однако, зная тенденцию изменения параметра  $\beta$  с температурой в области  $T > T_c$ , можно считать, что при  $T \gg T_c$  его величина будет порядка 0,6–0,8.

Поэтому учет параметра распределения времен корреляции лишь улучшит соответствие величин  $U_{\text{сегм}}$  и  $U_{\text{дип-рад.}}$ .

Таким образом, при температурах намного выше  $T_c$  спин-решеточная релаксация в полимерах может быть связана с малыми кинетическими объемами. В этих условиях наиболее существенной для ядерной релаксации является, по-видимому, вращательно-колебательная подвижность в пределах одного-двух повторяющихся звеньев цепи макромолекулы.

## Выводы

1. Исследована спин-решеточная релаксация протонов в ряде сложных полиэфиров в широком температурном интервале. Обнаружена как сегментальная подвижность, так и подвижность отдельных атомных групп в пределах повторяющегося звена макроцепи.

2. Сравнение данных диэлектрических измерений и ЯМР показывает, что при температурах значительно выше температуры стеклования спин-решеточная релаксация обусловлена подвижностью малых кинетических единиц.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
18 V 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Y. Carr, E. M. Purcell, Phys. Rev., **94**, 630, 1954.
2. W. Reddish, Trans. Faraday Soc., **46**, 459, 1950.
3. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельнат, Высокомолек. соед., **2**, 287, 1960.
4. G. Farrow, J. McIntosh, I. M. Ward, Makromolek. Chem., **38**, 147, 1960.
5. R. Land, R. E. Richards, I. M. Ward, Trans. Faraday Soc., **55**, 225, 1959.
6. I. M. Ward, Trans. Faraday Soc., **56**, 648, 1960.
7. K. H. Illers, R. Kosfeld, Makromolek. Chem., **42**, 44, 1960.
8. D. W. McCall, E. W. Anderson, Polymer, **4**, 93, 1963.
9. И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, А. Г. Коновалов, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. Наука, 1964, стр. 209.
10. Y. Nama, S. Okamoto, N. Tamura, Report on progress in polymer physics in Japan, **7**, 275, 1964.
11. R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan, **9**, 888, 1954.
12. T. M. Connors, Trans. Faraday Soc., **60**, 1574, 1964.
13. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., **3**, 794, 1961.
14. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Физика твердого тела, **5**, 1917, 1963.
15. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. Наука, 1964, стр. 175.
16. Ю. Я. Готлиб, Физика твердого тела, **6**, 2938, 1964.

---

## STUDYING OF MOLECULAR MOTION IN SOME POLYESTERS BY IMPULSE METHOD OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

*G. P. Mikhailov, V. A. Shchevelev*

### Summary

It was studied proton spin-lattice relaxation of some polyesters at temperatures  $-150 \div 150^\circ\text{C}$ . The minima on the curve  $\lg T_1 = \varphi(1/T)$  are related to segmental thermal motion. At lower temperatures the motion of separate atomic groups within repeated chain units is discovered. The analysis of the experimental data is done on the basis of Kubo — Tonuta's theory. The activation energy of high temperature process is shown to be similar to the one typical for dipole-radical processes as discovered by dielectric technique. In the temperature range considerably above glass temperature spin-lattice relaxation is related to small kinetic volumes.