

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

1967

№ 11

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ФОРМ ТЕПЛОВОГО ДВИЖЕНИЯ, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИХ СПИН-РЕШЕТОЧНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ В ПОЛИМЕРАХ

Г. П. Михайлов |, В. А. Шевелев

В полимерах, находящихся в стеклообразном состоянии, процесс ядерной спин-решеточной релаксации связан с наличием локальных форм молекулярной подвижности, т. е. подвижности отдельных атомных групп в боковой или в главной цепях [1—4].

В предыдущей работе [5], исследуя спин-решеточную релаксацию протонов в поливинилпропионате и поливинилбутирате, мы связали минимумы, наблюдавшиеся на температурных зависимостях времени T_1 при 118 и 136° К, с переориентацией соответственно этильной и пропильной групп боковых цепей. Однако вид кривых в области минимумов заставлял предполагать наложение двух областей релаксации, обусловленных существованием двух типов движения в боковых цепях.

В связи с этим, целью настоящей работы являлось более детальное исследование молекулярного механизма спин-решеточной релаксации в области низких температур на ряде модельных полимеров с различным строением боковых цепей.

Экспериментальная часть

Химическое строение всех исследованных полимеров может быть представлено общей формулой: $(-\text{CH}_2-\text{CY}-)_n$. Их наименования, обозначения и вид заместителей приведены в таблице.

Полимеры простых виниловых эфиров получены из лаборатории М. Ф. Шостаковского в ИОХ им. Зелинского. Способ их полимеризации и физико-химические свойства описаны в работах [6, 7]. Для измерений использованы образцы полимеров других гомологических рядов, которые ранее были исследованы методом дипольных потерь и описаны в работах [8, 10]. Как правило, они были очищены переосаждением с последующей сушкой в вакууме. Все образцы были аморфными, за исключением частично кристаллического образца поли-3-метиленбутена-1. Перед измерением ампулу с образцом откачивали в течение нескольких часов при 310—330° К для удаления атмосферной влаги и запаивали в вакуумированном состоянии. Время спин-решеточной релаксации протонов (T_1) измеряли в интервале температур от 85 до 420° К импульсным методом при частоте резонанса 18,6 $\text{мг}\cdot\text{гц}$. Использовали последовательность импульсов 180 и 90° [11]. Аппаратура описана ранее [12].

Результаты и их обсуждение

Зависимости времени спин-решеточной релаксации от температуры для ПВЭЭ, ПВПЭ, ПВБЭ, ПЭА и ППА приведены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что у ПВЭЭ и ПЭА при низких температурах наблюдается только один минимум (136—138° К), тогда как у остальных полимеров, имеющих в боковой цепи две или более метиленовых групп, наблюдаются две области релаксации, где T_1 проходит через минимум при 133° К и при 203—213° К.

Исследованные полимеры

Полимеры	Обозначение	Заместители	
		X	Y
Поливинилэтиловый эфир	ПВЭЭ	H	$-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$
Поливинилпропиоловый эфир	ПВПЭ	H	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
Поливинилбутиловый эфир	ПВБЭ	H	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
Поливинилизопропиоловый эфир	ПВизоПЭ	H	$\begin{array}{c} \text{---O---CH} \\ \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Поливинилизобутиловый эфир	ПВизоБЭ	H	$\begin{array}{c} \text{---O---CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Полиэтилакрилат	ПЭА	H	$\begin{array}{c} \text{---C---O---CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
Полипропилакрилат	ППА	H	$\begin{array}{c} \text{---C---O---(CH}_2)_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
Поли-3-метилбутен-1	ПЗМБ1	H	$\begin{array}{c} \text{---CH} \\ \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Полипропил- α -хлоракрилат	ПП α ХА	Cl	$\begin{array}{c} \text{---C---O---(CH}_2)_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
Полизопропил- α -хлоракрилат	ПизоП α ХА	Cl	$\begin{array}{c} \text{---C---O---CH} \\ \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Полизобутил- α -хлоракрилат	ПизоБ α ХА	Cl	$\begin{array}{c} \text{---C---O---CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Полизоамил- α -хлоракрилат	ПизоАм α ХА	Cl	$\begin{array}{c} \text{---C---O---(CH}_2)_2\text{CH} \\ \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Поли- β -хлорэтил- α -хлоракрилат	П β ХЭ α ХА	Cl	$\begin{array}{c} \text{---C---O---(CH}_2)_2\text{Cl} \\ \\ \text{O} \end{array}$
Полипропилметакрилат	ППМА	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{---C---O---(CH}_2)_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
Поли- β -хлорэтилметакрилат	П β ХЭМА	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{---C---O---(CH}_2)_2\text{Cl} \\ \\ \text{O} \end{array}$

Этим температурным областям соответствуют, по-видимому, разные локальные типы подвижности. Положение наиболее низкотемпературного минимума T_1 , наблюдавшегося во всех полимерах, практически не зависит (133—138° К) от длины алкильного участка боковой цепи и способа присоединения его к главной. Это свидетельствует о том, что минимум связан с подвижностью конечной группы боковой цепи. Другими словами, данный процесс релаксации скорее всего связан с заторможенным вращением конечной метильной группы вокруг оси симметрии, проходящей через связь С—С.

Второй процесс релаксации, которому соответствуют минимумы T_1 , при 203—213° К, удается наблюдать в том случае, если алкильная группа имеет достаточную длину и гибкость, независимо от того, присоединена ли она к главной цепи только через кислородный атом или через группу COO. Поэтому он может быть обусловлен переориентацией алкильной части боковой цепи как целого путем поворотов вокруг связей C—C и

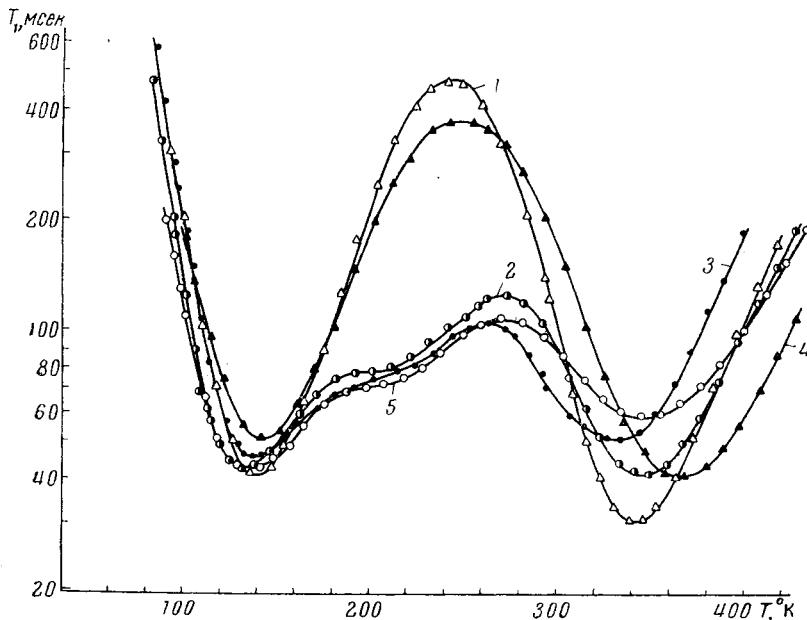


Рис. 1. Зависимость времени спин-решеточной релаксации от температуры для ПВЭЭ (1), ПВПЭ (2), ПВБЭ (3), ПЭА (4), ППА (5)

C—O. Наличие кислородного атома в боковой цепи облегчает переориентацию алкильной группы. В случае, когда последняя присоединена непосредственно к главной цепи, как в полипентене-1, второй релаксационный процесс не наблюдается [13].

Минимумы T_1 , лежащие при 330—370° К, обусловлены сегментальной подвижностью. При данной частоте резонанса они расположены на 60—100° К выше температур стеклования полимеров.

Рассмотренные результаты позволяют аналогичным образом интерпретировать полученные ранее данные для поливинилпропионата и поливинилбутират [5], т. е. отнести минимумы T_1 , наблюдаемые для этих полимеров при температурах соответственно 118 и 136° К, к вращению конечных метильных групп, а вторые, не полностью разрешенные минимумы, лежащие при 200—250° К,— к переориентации алкильных участков боковых цепей, т. е. этильной и пропильной групп.

На рис. 2 представлены температурные зависимости времени T_1 для полимеров с изо-строением боковых цепей, а именно, ПВизоПЭ, ПВизоБЭ, ПизоПаХА, ПизоАмАПА и ПизоБаХА. Для сравнения приведена также кривая для ПЗМБ1, который отличается тем, что изопропильная боковая группа непосредственно присоединена к главной цепи. Времена T_1 во всех указанных полимерах достигают минимума при 148—155° К. Положение минимумов не зависит от длины алкильного участка боковой цепи и способа его присоединения к главной цепи. Поэтому они, как и в случае полимеров с нормальным строением боковых цепей, могут быть связаны с заторможенным вращением конечных метильных групп. Эти минимумы наблюдаются при более высоких температурах, что свидетельствует о большей заторможенности вращения соседних метильных групп. Для

ПВизоБЭ, ПизоБаХА и ПизоАмаХА, у которых в боковой цепи содержится одна или две метиленовые группы, обнаруживается вторая область релаксации, где T_1 достигает минимума при 243—253° К. Наличие вторых минимумов можно связать с переориентацией изобутильных и изоамильных групп как целого. Положения минимумов в ПВизоБЭ и ПизоБаХА по температуре почти совпадают, поскольку основную роль играет свобода

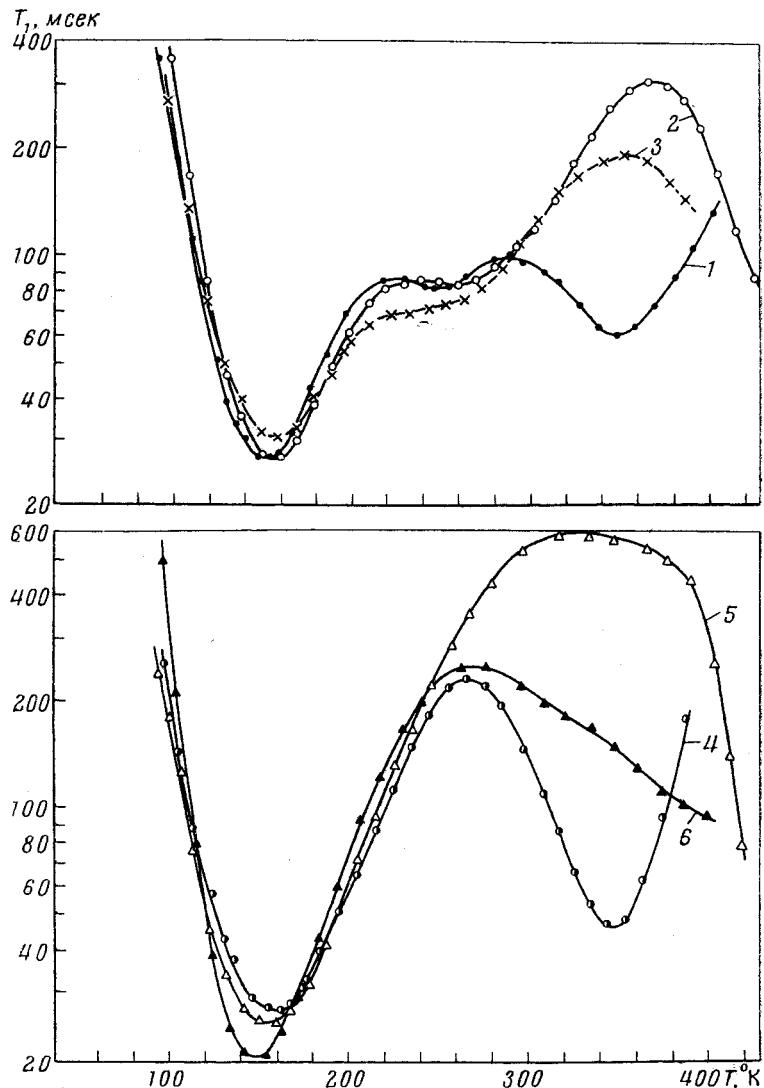


Рис. 2. Зависимость времени спин-решеточной релаксации от температуры для ПВизоБЭ (1), ПизоБаХА (2), ПизоАмаХА (3), ПВизоПЭ (4), ПизоПаХА (5) и ПЗМБ1 (6)

вращения вокруг связи С—О. Если же изобутильная группа непосредственно присоединена к главной цепи, как в поли-4-метилпентен-1, второй процесс, связанный с ее переориентацией, не наблюдается [14]. Возможно, он проявляется при более высоких температурах, где доминирует маскирующий его механизм сегментальной подвижности. Интересно, что в таком полипептиде, как поли-L-лейцин, где изобутильная группа также присоединена непосредственно к главной цепи, удалось наблюдать минимум, связанный с ее переориентацией [14], в силу того, что внутримоле-

кулярные водородные связи придают большую жесткость полипептидной цепи, и сегментальная подвижность отсутствует, не маскируя механизм, связанный с переориентацией изобутильной группы.

Минимумы на зависимостях времени T_1 от температуры в ПВизоБЭ и ПВизоПЭ при 350° К обусловлены сегментальной подвижностью. В остальных полимерах аналогичные минимумы лежат при более высоких

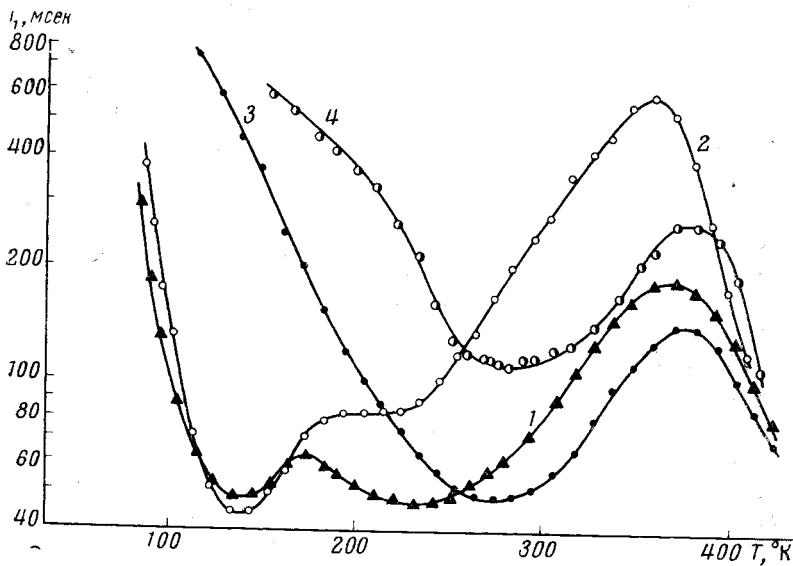


Рис. 3. Зависимость времени спин-решеточной релаксации от температуры для ППМА (1), ППаХА (2), П β ХЭМА (3) и П β ХЭ α ХА (4)

температурах в соответствии с более высокими температурами стеклования. На приведенных кривых видно лишь снижение времени T_1 .

На рис. 3 сопоставлены зависимости времени T_1 от температуры для ППМА и П β ХЭМА, а также ППаХА и П β ХЭ α ХА. Видно, что замещение конечной метильной группы на эквивалентный ей по объему атом хлора приводит к исчезновению минимума при 133° К.

Сравнение зависимостей для ППаХА и П β ХЭ α ХА показывает, что переориентация боковой цепи при таком замещении сохраняется, но делается более заторможенной, так как связанный с ней минимум смещается в сторону более высоких температур. Об этом же свидетельствуют данные для ППМА и П β ХЭМА. Для первого из них минимум при 230° К обусловлен наложением двух процессов релаксации, связанных с переориентацией метильной группы в α -положении и пропильной группы в боковой цепи. При замещении конечной метильной группы на атом хлора переориентация хлорэтильной группы делается более заторможенной и минимум T_1 в П β ХЭМА смещается к 273° К. Этот эффект торможения может быть объяснен появлением диполь-дипольных взаимодействий.

Интересно отметить корреляцию данных по спин-решеточной релаксации с данными диэлектрических измерений. На рис. 4 приведена зависимость логарифма времени корреляции (τ_c) от обратной температуры, рассчитанная по данным для времени T_1 в области минимума, обусловленного переориентацией хлорэтильной группы. Расчет выполнен по соотношению Кубо — Томита [15] без учета возможного спектра времен корреляции:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{0,7017}{T_{1\min}} \left(\frac{\omega \tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\omega \tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right),$$

тогда $1/T_{\min} = 0,4275 \gamma^4 \hbar^2 \sum_k r_{ik}^{-6}/\omega$. Для сравнения на том же рисунке

приведена зависимость наивероятного времени дипольно-групповой корреляции (τ_d), связанной с ориентацией диполя C—Cl в составе хлорэтильной группы, построенная по данным Михайлова и Борисовой [16, 17]. Как видно из рис. 4, точка, соответствующая наивероятному времени корреляции, определенному из условий минимума T_1 ($\omega \tau_c = 0,6158$), удовлетворительно ложится на продолжение зависимости $\lg \tau_d = \phi(1/T)$. Наклон кривой зависимости $\lg \tau_c = \phi(1/T)$ дает кажущуюся энергию активации ($U_{\text{кажд}}$) наблюдаемого процесса, равную 3,6 ккал/моль, в то время как наклон зависимости $\lg \tau_d = \phi(1/T)$ дает величину 9,2 ккал/моль [16]. Меньший наклон первой кривой обусловлен, по-видимому, наличием спектра времен корреляции, учет которого может быть сделан [5, 18], если известна величина параметра β , характеризующего по Фуассу и Кирквуду [19] ширину спектра времен релаксации (корреляции). Полагая, что спектры времен корреляции протонной магнитной релаксации и времен дипольной релаксации близки в силу того, что оба вида релаксации обусловлены подвижностью одной и той же хлорэтильной группы, можно определить величину β из данных диэлектрических измерений. Согласно работе [17], величина β в интервале температур, охватываемом областью минимума в ПВХЭАХА, равна 0,3—0,4. Тогда действительное значение энергии активации будет равно $U_{\text{кажд}}/\beta$ [5], т. е. 9—10,2 ккал/моль, что согласуется с данными диэлектрических измерений.

Рассмотренные результаты коррелируют также с данными Хоффа, Робинсона и Уилборна [20], исследовавших механическое затухание в полиалкил- α -хлоракрилатах и полиалкилметакрилатах при низких температурах на частотах 100—500 Гц, из которых видно, что γ -максимум механических потерь наблюдается в ППАХА, ПБАХА, ППМА и ПБМА при 120° К, но не наблюдается в ПЭАХА, ПЭМА, ПизоПАХА и ПизоПМА. Это согласуется с нашими данными, если сопоставить γ -максимум механических потерь с минимумом T_1 в тех же полимерах, обусловленным переориентацией алкильных участков боковых цепей. В ПВХЭМА γ -максимум наблюдается при более высокой температуре (150° К), чем в ППМА, также, как и минимум T_1 . Позднее авторам работы [2] удалось наблюдать γ -максимум механических потерь также и в полиэтил- α -хлоракрилате (ПЭАХА) при температурах ниже 100° К (200 Гц), который можно сопоставить с едва разрешимым минимумом T_1 при 280° К (21,1 мг·Гц) и связать с переориентацией этильной группы. Максимумы механических потерь, приписанные этильной группе, были обнаружены также в ПЭА (170° К, 10 Гц) [21], ПЭМА (41° К, 9 Гц и 60° К, 500 Гц) [2, 22] и ПВЭЭ (100° К, 0,9 Гц) [23], хотя данные для этих полимеров значительно расходятся. В работе [16] сообщалось о наблюдении слабого максимума диэлектрических потерь при 200° К и 10⁵ Гц в поли- α -хлорметилметакрилате,

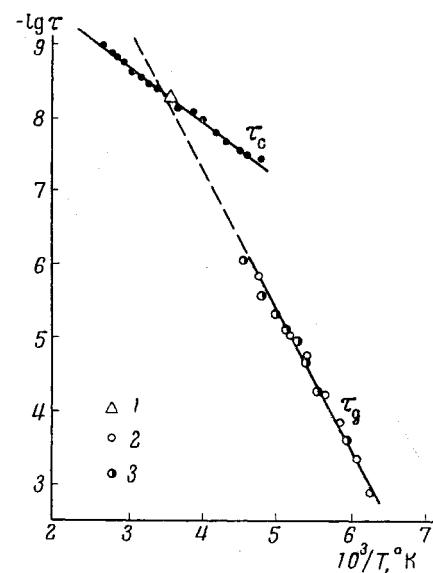


Рис. 4. Зависимость времени корреляции (τ_c) от обратной температуры для ПВХЭАХА (где 1 — наивероятное время корреляции); для наивероятного времени дипольно-групповой релаксации (τ_d) в ПВХЭМА (2) и ПВХЭАХА (3)

отнесенного к подвижности группы $-O-CH_2-Cl$, которая по объему эквивалентна группе $-O-CH_2CH_3$, но ее переориентация более заторможена благодаря взаимодействию диполей COO и C-Cl в боковой цепи. Хотя данные других методов свидетельствуют о переориентации этильной группы, на зависимостях T_1 от температуры для ПЭА и ПВЭС соответствующих минимумов наблюдать не удалось. Возможно, что процесс, связанный с переориентацией этильной группы, замаскирован наложением сег-

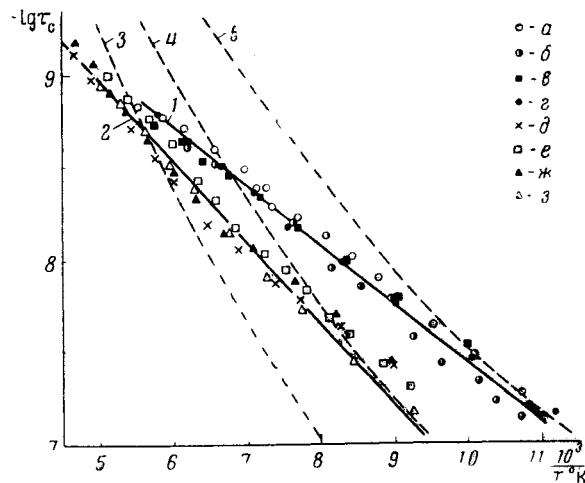
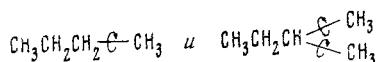


Рис. 5. Зависимости времени корреляции от обратной температуры для переориентации метильных групп в полимерах с нормальным (1) и изо- (2) строением боковых цепей:

a — ПВПЭ, *б* — ПВЭС, *в* — ППА, *г* — ППаХА, *д* — ПВизоПЭ
е — ПВизоБЭ, *ж* — ПизоПаХА и *з* — ПизоБоХА. Теоретические кривые (пунктирные) для τ_c в случае туннельного механизма переориентации при потенциальных барьерах: 4,4 ккал/моль (*3*); 3,9 ккал/моль (*4*) и 3,4 ккал/моль (*5*)

ментального процесса. Только для ПЭаХА, имеющего более высокую температуру стеклования, удается выделить минимум, связанный с переориентацией этой группы.

На рис. 5 представлены зависимости $lg \tau_c$ от $1/T_1$, рассчитанные по соотношению Кубо — Томита из данных для T_1 в области минимумов, обусловленных заторможенным вращением конечных метильных групп боковых цепей, для полимеров с нормальным и изо-строением алкильной группы. В интервале температур, для которых проведен расчет, эти зависимости, представляющие два семейства кривых, могут быть аппроксимированы двумя прямыми линиями. Энергии активации, определенные по их наклонам, равны соответственно 1,5 и 2,0 ккал/моль, что в два раза меньше барьеров внутреннего вращения для метильных групп в таких соединениях как



равных 3,5 и 4,0 ккал/моль. Последние величины, рассчитанные по термодинамическим данным, взяты из сводной таблицы в монографии [24]. Введение распределения времен корреляции с параметром ширины спектра $\beta = 0,5$ позволяет объяснить низкие значения энергии активации, полученные из данных по спин-решеточной релаксации в предположении классического механизма переориентации метильной группы. Другой возможный механизм — переориентация метильной группы за счет туннель-

ного эффекта [25]. Гутовский и Стейскal [26] рассчитали частоты туннельных переходов (v_t) в зависимости от температуры при разных высотах потенциальных барьеров. По этим данным могут быть построены зависимости $\lg \tau_c = \varphi(1/T)$, считая $\tau_c = 1/3 \pi v_t$ [25], которые также приведены на рис. 5 пунктирными линиями. Данные взяты для трех значений потенциальных барьеров: 3,4; 3,9; 4,4 ккал/моль. Теоретические кривые для первых двух барьеров в области низких температур ($T < 100^\circ\text{K}$) согласуются с соответствующими кривыми, построенными по экспериментальным данным, исходя из уравнения Кубо — Томита. Это позволяет допустить существование туннельного механизма переориентации метильной группы при низких температурах, если, конечно, экспоненциальная функция, ведущая к спектральной функции дебаевского типа в соотношении Кубо — Томита, вообще пригодна для его описания. В противном случае сравнение указанных кривых мало оправдано.

Выходы

В полимерах, имеющих достаточно гибкие боковые цепи, включающие алкильные группы, два типа локальной подвижности могут обусловливать спин-решеточную релаксацию протонов: заторможенное вращение конечных метильных групп и переориентация алкильного участка как целого.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Kawai, J. Phys. Soc. Japan, 16, 1220, 1961.
2. J. G. Powles, B. I. Hunt, D. J. H. Sandiford, Polymer, 5, 505, 1964.
3. D. W. McCall, E. W. Anderson, Polymer, 4, 93, 1963.
4. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., 8, 763, 1966.
5. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., 8, 1542, 1966.
6. А. В. Богданова, Высокомолек. соед., 2, 576, 1960.
7. С. Шамахмудова, А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 363.
8. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 2, 1772, 1960.
9. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомолек. соед., 4, 1074, 1962.
10. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 6, 1778, 1964.
11. Н. Y. Carr, E. M. Purcell, Phys. Rev., 94, 630, 1954.
12. В. А. Шевелев, Приборы и техника эксперимента, 1965, № 3, 135.
13. W. P. Slichter, D. D. Davis, J. Appl. Phys., 35, 10, 1964.
14. B. I. Hunt, J. G. Powles, A. W. Woodward, Polymer, 5, 323, 1964.
15. R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan, 9, 888, 1954.
16. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 6, 1785, 1964.
17. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., А9, 1310, 1967.
18. Т. M. Connor, Trans. Faraday Soc., 60, 1574, 1964.
19. R. Fuoss, I. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc., 63, 385, 1941.
20. E. A. W. Hoff, D. W. Robinson, A. H. Willbourn, J. Polymer Sci., 18, 161, 1955.
21. K. Schmidler, K. Wolf, Kolloid-Z., 134, 149, 1953.
22. K. M. Sinnott, J. Polymer Sci., 35, 273, 1959.
23. R. G. Saba, J. A. Sauer, A. E. Woodward, J. Polymer Sci., A1, 1483, 1963.
24. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
25. J. G. Powles, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., 23, 1695, 1955.
26. E. O. Stejskal, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., 23, 288, 1958.

STUDY OF LOCAL FORMS OF THERMAL MOTION GOVERNING SPIN-LATTICE RELAXATION IN POLYMERS

G. P. Mikhaylov, V. A. Shevelev

Summary

Spin-lattice relaxation in some model polymers has been studied at temperature 85—420° K. Variation of chemical structure of side chains and comparison of NMR data with dielectric and dynamic mechanical measurements enables to establish molecular mechanism of relaxation. Two kinds of motion in side chain responsible for spin-lattice proton relaxation at low temperatures. They are hindered rotation of end methyl groups and reorientation of alkyl segments in a whole.