

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) IX

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1967

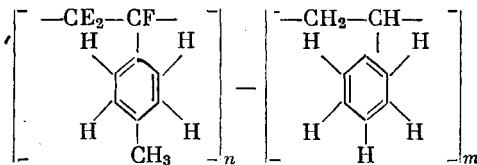
УДК 678.01:53+678.746

### МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ В СОПОЛИМЕРЕ *n*-(ПЕРФТОРВИНИЛ)ТОЛУОЛА СО СТИРОЛОМ

*A. С. Хачатуров, М. В. Волькенштейн, А. Ф. Докужина*

Исследования температурных зависимостей вторых моментов ( $\overline{\Delta H^2}$ ) линий ЯМР поглощения на ядрах фтора в поли-2-фтор-5-метилстироле (ПФМС) [1] и поли-2,5-дифторстироле (ПДФС) [2] показали, что дополнительные переходы на кривых  $\Delta \overline{H^2}_F(T)$  ниже температуры размягчения полимеров вызываются крутильными колебаниями фенильных радикалов. Отсутствие подобного перехода на кривой  $\Delta \overline{H^2}_F(T)$  для поли-*n*-фторстирола (ПнФС) [3] согласуется с представлением о том, что в изученных производных полистирола колебания совершаются вокруг связи C—C, соединяющей радикал с главной цепью макромолекулы, так как при таком движении ядро фтора в *пара*-положении не перемещается в пространстве и изменения  $\Delta \overline{H^2}_F$  оказываются малы. Однако если в *пара*-положении находится метильная группа, то межядерные расстояния ее протонов перпендикулярны оси колебаний, и  $\Delta \overline{H^2}_H$  будет весьма чувствителен к этому движению.

В этой работе [4] было изучено молекулярное движение в сополимере *n*-(перфторвинил)толуола со стиролом (ПФВТС):



с мольной концентрацией компонентов 60,2 и 39,8 % соответственно.

#### Экспериментальная часть\*

Сополимер ПФВТС получали методом эмульсионной полимеризации с двумя инициаторами [5], дважды переосаждали метанолом из раствора в бензole и сушили при температуре  $\sim 100^\circ$  в вакууме. Температура размягчения сополимера  $157^\circ$  (по методу ИВС). Образец прессовал при комнатной температуре под давлением  $5000 \text{ кГ/см}^2$  в форме цилиндра диаметром 7,5 и высотой 15 мм. ЯМР-спектры протонов и ядер фтора ПФВТС сняты на блоке широких линий спектрометра типа *JNM*-3 в интервале температур  $20\text{--}190^\circ$  и при  $-80^\circ$  на частоте  $27 \text{ МГц}$ . Скорость развертки составляла  $0,08 \text{ гс/сек}$ , амплитуда модуляции  $0,8 \text{ гс}$ , постоянная времени  $3 \text{ сек}$ . При подсчете вторых моментов учитывали поправки на модуляцию [6] и постоянную времени [7].

#### Результаты и их обсуждение

Полученные для ПФВТС температурные зависимости вторых моментов линий резонансного поглощения на ядрах водорода ( $\Delta \overline{H^2}_H(T)$ ) и фтора ( $\Delta \overline{H^2}_F(T)$ ) приведены на рис. 1. Произведено также измерение  $\Delta \overline{H^2}_F$  при

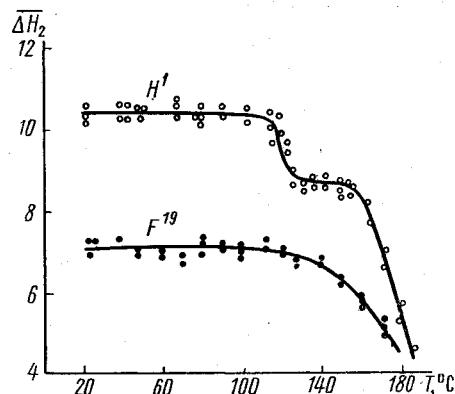
\* Авторы благодарят Г. Н. Кирсанова, принимавшего участие в экспериментальной части работы.

$-80^\circ$ , величина которого ( $10,7 \pm 0,3 \text{ гс}^2$ ) практически совпадала со значениями  $\Delta H_H^2$  для температур от комнатной и до  $+115^\circ$  ( $10,4 \pm 0,3 \text{ гс}^2$ ).

По формуле Ван-Флека для жесткой структуры [8] рассчитаны значения внутримономерных вкладов во второй момент каждого из компонентов сополимера ( $11,2$  и  $6,9 \text{ гс}^2$ ) и суммированы с учетом их мольной концентрации. Полученное значение  $\Delta H_H^2 = 9,45 \text{ гс}^2$  близко к экспериментальным величинам при температурах от  $-80^\circ$  до  $+115^\circ$ . Различие ( $\sim 1,0 \text{ гс}^2$ ) можно объяснить межмономерным и межмолекулярным взаимодействиями, вклад которых во второй момент для ПФВТС невозможно учесть точно. Однако надо сказать, что малая величина произведений констант copолимеризации, а также данные ЯМР-спектров ПФВТС в растворе [9] позволяют считать, что фторсодержащие звенья в сополимере чередуются со стирольными. Поэтому межмономерный вклад в  $\Delta H_H^2$  от протонов главной цепи (взаимодействие разных ядер [8]) будет весьма

незначительным. Близкое соответствие данных эксперимента и расчета  $\Delta H_H^2$  свидетельствует об отсутствии в температурном интервале от  $-80$  до  $+115^\circ$  молекулярных движений, заметно влияющих на величину  $\Delta H_H^2$ . Для фторсодержащего звена сополимера рассчитанная величина  $\Delta H_F^2 = 49 \text{ гс}^2$ . Экспериментальные значения для  $-80^\circ$  равны  $7,5 \pm 0,3 \text{ гс}^2$ . Учет того, что примерно половина фторсодержащих звеньев имеют в качестве одного из соседей не стирольное звено, а себе подобное (мольное соотношение компонент  $\sim 60 : 40$ ), приведет к увеличению расчетного значения  $\Delta H_F^2$  и его близкому соответствии эксперименту.

На кривой  $\Delta H^2(T)$  (рисунок) кроме резкого перехода, соответствующего температуре размягчения сополимера ( $160^\circ$ ), имеется также дополнительный переход при  $115^\circ$ . Высота ступеньки составляет  $1,6 \pm 0,2 \text{ гс}^2$ . Следует считать, что этот переход, как и в [1, 2], обусловлен наличием в полимере крутильных колебаний радикалов, связанных с преодолением потенциальных барьеров. Действительно, в движении, которое проявляется в изменении второго момента при  $115^\circ$ , должны принимать участие те ядра водорода, которые дают значительный вклад в  $\Delta H_H^2$ . Рассмотрим, к каким изменениям  $\Delta H_H^2$  может привести движение различных типов протонов. Наиболее весомая доля второго момента в случае ПФВТС приходится на взаимодействие протонов внутри метильной группы: с учетом молярной концентрации компонентов она составляет около  $5,9 \text{ гс}^2$ . Свободное вращение метильной группы с частотой, превышающей  $10^4$ – $10^5 \text{ гс}$ , привело бы к уменьшению второго момента большему по сравнению с наблюдаемым на  $4,5 \text{ гс}^2$  [10]. Очевидно, для вращения имеются препятствия и радикал может совершать ограниченные колебания. Тогда, в зависимости от угловой амплитуды колебаний радикала, уменьшение величины второго момента будет принимать значения, меньшие  $4,5 \text{ гс}^2$ , в том числе и равное экспериментально наблюдаемому перепаду. Остальные взаимодействия слабо сказываются на ЯМР-спектрах. Движение фенильных протонов почти не влияет на величину  $\Delta H_H^2$ , так как их вклад во второй момент мал (около  $1,6 \text{ гс}^2$ ), и он практически нечувствителен к вращению кольца вокруг связи, соединяющей кольцо с цепью полимера [3]. Доля второго мо-



Зависимость вторых моментов линий ЯМР поглощения резонанса на протонах для сополимера *n*-(перфторвинил)-толуола со стиролом от температуры

мента, приходящегося на водороды главной цепи стирола, также невелика (около  $1,3 \text{ гс}^2$ ) для объяснения наблюдаемого перехода. Кроме того, поведение  $\overline{\Delta H}_F^2(T)$  в этой области (рисунок) говорит о весьма малом изменении подвижности основной цепи вплоть до температуры размягчения.

Высота ступеньки на кривой  $\overline{\Delta H}_H^2(T)$  в области  $115^\circ$  в случае ПФВТС может быть использована для характеристики соответствующего ей движения. Для метильной группы, совершающей колебания вокруг оси симметрии связи С—С, применима процедура учета влияния этих колебаний на величину второго момента предложенная Эндрю [11], то позволяет непосредственно оценить угловую амплитуду крутильных колебаний. Для ПФВТС отношение значений момента, приходящихся на метильную группу при температурах выше и ниже температуры перехода в области  $115^\circ$ , составляет  $4,3 \text{ гс}^2 / 5,9 \text{ гс}^2 = 0,73 \pm 0,7$ . Тогда, воспользовавшись номограммой [11] и учитывая, что угол между межъядерными векторами метильных протонов и осью колебаний радикала составляет  $90^\circ$ , получаем, что угловая амплитуда крутильных колебаний метильной группы, вызывающих переход на кривой, соответствующей  $\overline{\Delta H}_H^2(T)$  при  $115^\circ$ , составляет  $26 \pm 4^\circ$ . Эта величина вполне согласуется с оценкой амплитуды колебаний фенильных колец, произведенной нами для ПФМС [1] и ПДФС [2], несмотря на некоторое различие стерических условий для такого движения в каждом из них. Было показано [1], что высоту спада на кривой  $\overline{\Delta H}_F^2(T)$  при  $85^\circ$  для ПФМС можно объяснить существованием крутильных колебаний радикала с угловой амплитудой, превышающей  $10^\circ$ , однако и не слишком большой из-за стерических препятствий. Сходным движением был объяснен переход на кривой  $\overline{\Delta H}_F^2(T)$  в ПДФС [2].

Чувствительность второго момента к движению фенильных протонов мала, и поэтому в случае ПФВТС нет непосредственных данных об участии всего кольца в крутильных колебаниях. Следует считать, что кольцо участвует в движении, так как это несомненно показано для ПФМС и ПДФС, в которых условия для движения кольца менее благоприятны, чем в ПФВТС (из-за наличия у кольца массивных групп  $\text{CH}_3$  или  $F$  в *мета*- и *ортоположениях*). Резкость перехода на кривой  $\overline{\Delta H}_H^2(T)$  при  $115^\circ$  позволяет здесь, как и в работах [1, 2], предполагать, что колебания радикалов являются скоррелированными, синфазными.

После того, как нами были изучены ПДФС [2] и ПиФС [3], возникла необходимость вернуться к рассмотрению величины второго момента для ПФМС [1]. В работе [1] при подсчете теоретического значения  $\overline{\Delta H}_F^2$  предполагалось, что межмолекулярный вклад во второй момент ПФМС составляет около 20% всей величины. На основании работ [2, 3] можно дать более надежную оценку этой величины. На межмолекулярный вклад наибольшая доля второго момента  $\overline{\Delta H}_F^2$  приходится в ПиФС —  $1,6 \text{ гс}^2$  [3], поскольку в этом полимере ядро фтора находится ближе к соседним молекулам. В ПДФС [2] межмолекулярный вклад на ядро фтора составляет  $2,0 \text{ гс}^2$ . Если учесть, что ядро фтора в положении 5 имеет почти такое же окружение как и фтор в *пара*-положении, то, следовательно, межмолекулярный вклад, приходящийся на него, будет лишь немногим меньше ( $1,4$ — $1,5 \text{ гс}^2$ ). На расположенное «внутри» молекулы ядро фтора в положении 2 приходится тогда, по-видимому, не больше  $0,5$ — $0,6 \text{ гс}^2$ . Но в таком же положении находится ядро фтора в ПФМС [1], поэтому есть основание и здесь межмолекулярный вклад считать равным около  $0,5 \text{ гс}^2$ . Тогда для плоской синдиотактической цепочки ПФМС полное значение  $\overline{\Delta H}_F^2 = 4,85 \text{ гс}^2$ , что хорошо согласуется с экспериментальным значением  $5,0 \pm 0,3 \text{ гс}^2$ . Значения  $\overline{\Delta H}_F^2$  для остальных моделей ПФМС, по-прежнему, остаются далекими от этой величины.

Авторы выражают свою благодарность А. И. Кольцову за обсуждение работы.

## Выводы

1. Получены температурные зависимости ширины  $\Delta H$  и вторых моментов  $\overline{\Delta H^2}$  линий ЯМР поглощения на ядрах водорода и фтора для сополимера ПФВТС в диапазоне температур 20—190°, а также значения вторых моментов при —80°. При этом до 115° в сополимере не происходит существенного изменения подвижности.

2. На кривой  $\overline{\Delta H^2_H}(T)$ , кроме перехода, соответствующего размягчению полимера при 160°, обнаружен также дополнительный переход при 115°. Этот переход приписан крутильным колебаниям радикала. По уменьшению второго момента оценена угловая амплитуда таких колебаний.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
9 XI 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Абдрашитов, Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, А. И. Кольцов, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., 5, 405, 1963.
2. М. В. Волькенштейн, А. И. Кольцов, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., 7, 297, 1965.
3. Р. А. Абдрашитов, Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, А. И. Кольцов, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., 6, 1871, 1964.
4. А. С. Хачатуров, М. В. Волькенштейн, Тезисы докладов XIII Научной конференции Ин-та высокомолекулярных соединений АН СССР, Л., 1966 г.
5. А. Ф. Докукина, Е. И. Егорова, Г. В. Казеникова, М. М. Котон, К. А. Кочешков, З. А. Смирнова, Т. В. Талацаева, Высокомолек. соед., 4, 885, 1962.
6. E. R. Andrew, Phys. Rev., 91, 425, 1953.
7. Н. М. Александров, В. В. Москалев, Вестник ЛГУ, 10, 2, 55, 1960.
8. Y. H. Van-Vleck, Phys. Rev., 74, 1168, 1948.
9. В. Л. Максимов, М. П. Вотинов, А. Ф. Докукина, Высокомолек. соед., 8, 1117, 1966.
10. H. S. Gutowsky, G. E. Pake, J. Chem. Phys., 18, 162, 1950.
11. E. R. Andrew, J. Chem. Phys., 18, 607, 1950.

---

## MOLECULAR MOTION IN COPOLYMER OF *p*-(PERFLUOROVINYL)- TOLUENE WITH STYRENE

*A. S. Khachaturov, M. V. Vol'kenstein, A. F. Dokukina*

### Summary

Molecular motion in copolymer of *p*-(perfluorovinyl) toluene with styrene has been studied by broad line NMR. Below softening temperature rocking vibrations of radicals have been discovered. Their angle amplitude has been estimated on second moments values.