

УДК 678.01:53

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ РАСТЯЖЕНИЯ
НА СПЕКТРЫ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

E. A. Егоров, B. B. Жиженков

При изучении спектров ядерного магнитного резонанса ориентированных полимеров в процессе упругого деформирования было обнаружено, что растяжение тормозит тепловое движение полимерных цепей [1, 2]. В ЯМР-спектрах это проявляется в том, что интенсивность узкой компоненты спектра, обусловленной подвижными звеньями, уменьшается и соответственно возрастает интенсивность широкой компоненты. Отношение (C_m) площади узкой компоненты к полной площади спектра ЯМР показывает, какая доля звеньев полимерных цепей охвачена интенсивным микроброуновским движением. Эта величина («подвижная фракция») может рассматриваться как средняя характеристика гибкости полимерных цепей. На рис. 1 на примере ориентированных волокон капрона показано, как меняется C_m в зависимости от упругой деформации (ϵ). Качественно этот эффект можно объяснить уменьшением числа возможных конформаций цепей при растяжении. Состояние теории микроброуновского движения в полимерах (тем более в ориентированных) не позволяет провести количественную оценку эффекта торможения. Обычно влияние хаотического теплового движения на ЯМР-спектры рассматривается в предположении, что цепь совершает «змееподобные движения». Для описания изменения гибкости цепей под нагрузкой такое представление оказалось недостаточным. Для подсчета числа звеньев, участвующих в сегментальном движении, Губанов рассмотрел следующую модель [3]. Цепь с закрепленными концами совершает тепловое движение за счет поворотно-изомерных переходов. Если цепь достаточно растянута, то может оказаться, что в интенсивном микроброуновском движении (имеется в виду движение, достаточно интенсивное, чтобы вызвать сужение ЯМР-спектра) участвуют не все, а только часть звеньев цепи. Тогда схематически цепь можно представить как совокупность жестких и подвижных участков. При растяжении равновесие должно смещаться в сторону «жестких» участков. В [3] принимается, что жесткими являются звенья в выпрямленной *транс*-, а подвижными — в свернутой *гош*-конформациях. Полученную Губановым формулу для концентрации подвижных *гош*-звеньев в зависимости от деформации и температуры можно записать так:

$$\frac{N_g}{N} = \frac{1}{2 \left[1 - \exp \left(- \frac{U}{3kT} \right) \right]} \left(\frac{q-1}{q} - \frac{1}{q} \varepsilon_{\text{микр}} \right), \quad (1)$$

где N — общее число звеньев цепи; N_g — число *гош*-звеньев; $\varepsilon_{\text{микр}}$ — относительная деформация цепи при растяжении; U — разность энергий звена в *гош*- и *транс*-положениях; q — отношение контурной длины цепи

к начальному расстоянию между концами; k и T — соответственно постоянная Больцмана и температура. Представления Губанова можно назвать статическими: в них автор рассчитал равновесные концентрации двух изомеров, заранее предполагая, что один из изомеров является достаточно подвижным, другой — жестким. Кинетика изменения конформации цепи в работе не рассматривается. Тем не менее вытекающая из формулы (1) линейная связь между числом подвижных звеньев и величиной деформации хорошо оправдывается экспериментом (см. рис. 1). По смыслу

$C_m \approx N_g / N$. При этом следует учитывать, что рассмотренные Губановым цепи моделируют отрезки макромолекул только аморфных областей. Кристаллические области при теоретическом расчете не учитываются. В экспериментально зарегистрированных ЯМР-спектрах в широкую компоненту вносят вклад как жесткие участки цепей аморфных областей, так и все кристаллические области. Поэтому экспериментально полученную величину C_m правильнее сравнивать не с N_g / N , а с $C_m^{\text{теор}}$:

$$C_m^{\text{теор}} = (1 - n_{\text{кр}}) \frac{N_g}{N}, \quad (2)$$

где $n_{\text{кр}}$ — степень кристалличности.

Предположим, что кристаллические и аморфные области последовательно чередуются в полимере и что при обратном растяжении полимера деформируются только аморфные области [4]. Кристаллические области остаются жесткими и выполняют как бы роль зажимов, в которые закреплены концы отрезков макромолекул аморфных областей. В таком случае макроскопическая относительная деформация образца (ε) будет линейно связана с истинной микроскопической деформацией цепей в аморфных областях ($\varepsilon_{\text{микр}}$):

$$\varepsilon_{\text{микр}} = \frac{1}{1 - n_{\text{кр}}} \varepsilon. \quad (3)$$

После этих замечаний можно попытаться сопоставить экспериментальные результаты с представлениями Губанова.

Влияние растяжения. Воспользовавшись тем, что деформация и температура входят в (1) независимо, исключим температуру:

$$\frac{C_m^{\text{теор}}}{(C_m^{\text{теор}})_{\varepsilon=0}} = \frac{N_g}{(N_g)_{\varepsilon=0}} = 1 - \frac{1}{q-1} \varepsilon_{\text{микр}}. \quad (4)$$

Формула (4) показывает чисто механический эффект торможения микроброуновского движения. Если рассматриваемая модель справедлива, то экспериментальные данные в координатах $C_m / (C_m)_{\varepsilon=0}$ — ε должны ложиться на одну прямую независимо от температуры. Наклон этой прямой определяется только провисанием цепей в ненагруженном состоянии, т. е. отношением контурной длины цепи к расстоянию между ее концами (q). На рис. 2 приведены экспериментальные данные для капрона, подтверждающие данные теории. Действительно, начиная от температуры появления узкой компоненты (90°) и приблизительно до 150° точки в пределах разброса ложатся на одну прямую. Выше 160° относительное изменение

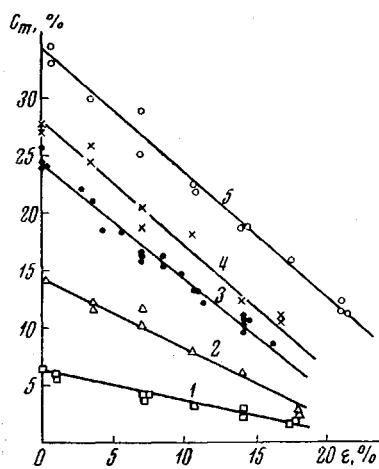


Рис. 1. Изменение подвижной фракции (C_m) в ориентированном капроне в зависимости от упругой деформации при разных температурах:

1 — 90; 2 — 110; 3 — 130; 4 — 150;
5 — 170°

выполняют как бы роль зажимов, в которые закреплены концы отрезков макромолекул аморфных областей. В таком случае макроскопическая относительная деформация образца (ε) будет линейно связана с истинной микроскопической деформацией цепей в аморфных областях ($\varepsilon_{\text{микр}}$):

После этих замечаний можно попытаться сопоставить экспериментальные результаты с представлениями Губанова.

Влияние растяжения. Воспользовавшись тем, что деформация и температура входят в (1) независимо, исключим температуру:

$$\frac{C_m^{\text{теор}}}{(C_m^{\text{теор}})_{\varepsilon=0}} = \frac{N_g}{(N_g)_{\varepsilon=0}} = 1 - \frac{1}{q-1} \varepsilon_{\text{микр}}. \quad (4)$$

Формула (4) показывает чисто механический эффект торможения микроброуновского движения. Если рассматриваемая модель справедлива, то экспериментальные данные в координатах $C_m / (C_m)_{\varepsilon=0}$ — ε должны ложиться на одну прямую независимо от температуры. Наклон этой прямой определяется только провисанием цепей в ненагруженном состоянии, т. е. отношением контурной длины цепи к расстоянию между ее концами (q). На рис. 2 приведены экспериментальные данные для капрона, подтверждающие данные теории. Действительно, начиная от температуры появления узкой компоненты (90°) и приблизительно до 150° точки в пределах разброса ложатся на одну прямую. Выше 160° относительное изменение

подвижной фракции также линейно связано с деформацией, но угол наклона прямой к оси абсцисс меньше. Из сопоставления теоретических и экспериментальных данных следует вывод, что статическое рассмотрение поворотно-изомерной модели микроброуновского движения может объяснить изменение гибкости полимерных цепей при растяжении.

Величины коэффициентов провисания цепей (q) для образцов капрона, сильно отличающихся по механическим свойствам, лежат в пределах 1,2–1,9 (с поправкой на степень кристалличности $n_{kp} = 50\%$). Эти значения q кажутся нам разумными.

Влияние температуры. Из экспериментальных зависимостей $C_m(\epsilon)$ по формуле (1) с учетом (2) и (3) можно определить величину U , которой придается смысл разности энергий *гош-* и *транс*-изомеров. Оказалось, что рассчитанная таким способом U меняется с температурой, как показано на рис. 3. Горизонтальный участок рис. 3 соответствует ~ 900 кал/моль — это близко к данным других авторов для разности энергий поворотных изомеров [5]. Кажущееся изменение разности энергий, по-видимому, связано с тем, что в обсуждаемой теории не учитывается кинетика изменения конформаций цепей и частота *гош* — *гош* переходов, которая существенно влияет на процесс сужения ЯМР-спектров.

Рассмотрим более подробно кинетическую схему микроброуновского движения [3]. Тепловое сегментальное движение рассматривается как переходы одних поворотных изомеров в другие. Пусть переходы *гош* — *гош* происходят с частотой Ω и *транс* — *гош* — с частотой ω .

Вызвать появление узкой компоненты в ЯМР-спектре могут только те переходы, частота которых выше 10^4 Гц. Следовательно, формула (1) выведена в предположении, что

$$\omega < 10^4 < \Omega. \quad (5)$$

Действительно, только в этом случае *транс*-участки можно считать жесткими, а *гош* — подвижными. Однако можно рассмотреть и другие соотношения между частотой переходов поворотных изомеров и пороговой частотой сужения ЯМР-спектров:

$$a) \omega < 10^4; \quad \Omega < 10^4.$$

При таком соотношении узкая компонента в спектре будет отсутствовать: информация о микроброуновском движении поступать не будет. Спектр ЯМР будет состоять только из широкой компоненты, несмотря на то, что часть звеньев находится в *гош*-конформации. *Гош*-изомеры как бы заморожены. При повышении температуры появление узкой компоненты и ее

Рис. 3. Экспериментальная зависимость параметра U (ось ординат) (формула (1)) от температуры

нарастание должны определяться в основном огтаиванием *гош*-изомеров, а не увеличением их концентрации,

$$b) \omega > 10^4; \quad \Omega > 10^4.$$

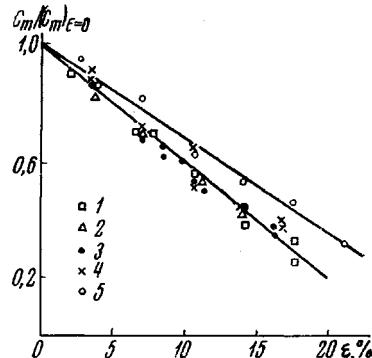
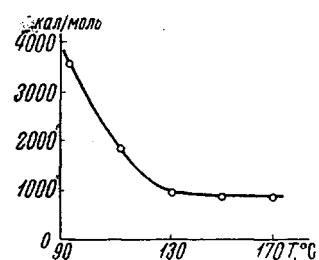


Рис. 2. Относительное изменение числа подвижных звеньев при растяжении капрона (число подвижных звеньев при $\epsilon = 0$ принято за единицу).

Объяснение кривых см. рис. 1



При этом все аморфные участки будут вносить вклад в узкую компоненту ЯМР-спектра, а растяжение не должно приводить к уменьшению узкой компоненты, так как транс-участки перестали быть жесткими. Эффект механического торможения сегментального движения не должен наблюдаться. Правда, при значительном растяжении все сегменты цепи могут затормозиться одновременно, когда все звенья перейдут в транс-конформацию.

Реальные полимеры характеризуются спектром времен релаксации, поэтому под Ω и ω следует понимать не отдельные частоты, а интервалы частот. Каждующееся увеличение U при понижении температуры может быть следствием постепенного замораживания гош-изомеров. Разумно допустить, что истинная разность энергий гош- и транс-изомеров составляет около 900 кал/моль. Используя это значение, можно вычислить $C_m^{\text{теор}}$

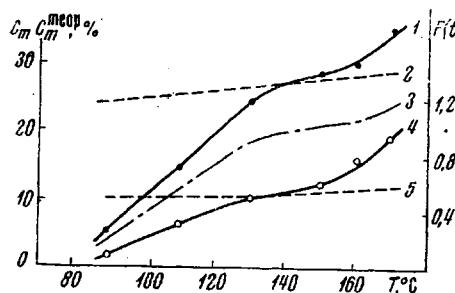


Рис. 4. Зависимость подвижной фракции (C_m и $C_m^{\text{теор}}$) от температуры при $\epsilon = 0$ (1—3) и при $\epsilon = 14\%$ (4, 5):
1, 4 — экспериментальные данные; 2 — расчет по формулам (1) — (3); 3 — функция $F(t)$ (формула 7)

предложенному Тюдзё [6]. Пусть $I(\Omega, T)$ — спектр частот гош — гош-переходов (будем считать все $\omega < 10^4$); F — доля гош-звеньев, для которых частота гош — гош-переходов выше 10^4 при данной температуре. Тогда оттайвание с ростом температуры будет описываться выражением

$$F(T) = \int_{\Omega=10^4}^{\infty} I(\Omega, T) d\Omega. \quad (6)$$

Следовательно, экспериментально полученное значение C_m должно быть связано с $C_m^{\text{теор}}$ соотношением:

$$C_m = F(T) C_m^{\text{теор}}. \quad (7)$$

По смыслу F должно меняться от нуля, когда все цепи заморожены, до единицы. В последнем случае все гош-изомеры подвижны, выполняется формула (1), и изменение подвижной фракции обусловлено только изменением концентрации гош-изомеров. На рис. 4 приведены зависимости $F(t)$, рассчитанные по формуле (7). Ниже 80° $F = 0$; в области температур 130 — 160° F близко к единице. С дальнейшим повышением температуры F продолжает нарастать. Возрастание подвижной фракции до величины, большей чем число подвижных изомеров в рамках рассмотренной Губановым схемы сегментального движения, можно объяснить невыполнением условия $\omega < 10^4$. Действительно, если некоторые транс-гош-переходы происходят с частотой, превышающей 10^4 гц, то эти транс-изомеры также воспринимаются как подвижные. При этом должно уменьшиться влияние растяжения на гибкость цепей. Из рис. 2 видно, что выше 160° деформация действительно слабее тормозит молекулярную подвижность: зависимость $C_m(\epsilon) / (C_m)_{\epsilon=0}$ имеет меньший наклон.

Таким образом, расчет поворотно-изомерной модели микроброуновского движения хорошо описывает эффект растяжения на ЯМР-спектры (формула (4)), а с полуэмпирической поправкой, учитывающей кинетику процесса, может описывать и влияние температуры.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность С. Н. Журкову за руководство работой и А. И. Губанову за участие в обсуждении результатов.

Выводы

1. Эффект торможения микроброуновского движения в полимерах при растяжении (относительное изменение подвижной фракции) может быть объяснен на основе поворотно-изомерной модели полимерных цепей, предложенной Губановым.

2. Для согласования теоретической температурной зависимости с экспериментальной предлагается учесть спектр времен релаксации.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
2 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, Е. А. Егоров, Докл. АН СССР, 152, 1155, 1963.
2. Е. А. Егоров, В. В. Жижеков, Физика твердого тела, 8, 3583, 1966.
3. А. И. Губанов, Механика полимеров, 1966, № 1, 143.
4. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 6, 3601, 1964.
5. И. И. Новак, Диссертация, 1956.
6. R. Chûjô, J. Phys. Soc. Japan, 18, 124, 1963.

EFFECT OF ELONGATION ON NMR-SPECTRA OF ORIENTED POLYMERS

E. A. Egorov, V. V. Zhizhenkov

Summary

The model microbrounian motion of polymer chains proposed by Gubanov for explanation of effect of mechanical loading on NMR-spectra of oriented polymers is discussed. Comparison of the theory with the experiment shown that Gubanov's formula describes well effect of elongation and worse that of temperature. For correlation of theoretical and experimental temperature dependences it is proposed to take into account relaxation spectrum.
