

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

## СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 4

УДК 678.674:678:01:53

### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ПОЛИАРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ В ЯДРЕ БИСФЕНОЛОВ

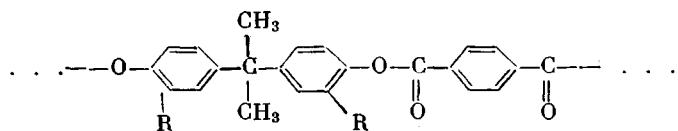
*К. А. Гольдгаммер, Г. Г. Пименов, А. И. Маклаков,  
В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий,  
А. Н. Баскаков*

Как уже отмечалось ранее [1], физические свойства теплостойких полимеров — полиарилатов исследованы недостаточно и требуют дальнейшего изучения.

В данной работе изучается ряд полиарилатов, содержащих  $\text{CH}_3$ -группы в различных комбинациях с точки зрения оценки подвижности их молекул методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и дилатометрии.

#### Экспериментальная часть

Был исследован ряд полиарилатов, строение повторяющейся единицы которых имеет вид:



Структурные формулы боковых радикалов R, обозначения полимеров и их характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1

#### Характеристики исследуемых полиарилатов \*

Образец, №	R	$\eta_{\text{в}, \text{в}/\text{г}}$	$M \cdot 10^{-3}$	Фазовое состояние	$T_c$ (из термомеханических кривых), °C
1	H	0,65**	—	Кристаллическое	200
2	Cl	1,00***	—	То же	190
3	$\text{CH}_3$	1,00***	8,5	Аморфное	170
4	$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3$	0,42***	2,6	То же	120
5	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	0,32***	2,3	» »	150
6	$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	0,46***	1,7	» »	100

\* Обозначение полимеров в тексте и в табл. 2 и 3 соответствует их нумерации в табл. 1.

\*\* Определена в 0,5%-ном растворе в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1 по весу) при 20°.

\*\*\* Определена в 0,5%-ном растворе в трикрезоле при 20°.

Спектры ЯМР снимали на лабораторной установке на частоте 24 МГц в области температур от  $-196$  до  $330^\circ$  в виде производной сигнала поглощения. Образцы перед измерением вакуумировали при  $100^\circ$  и давлении  $2 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. в течение 2–3 час. и запаивали в стеклянные ампулы.

Температура стеклования ( $T_c$ ) аморфных полимеров определяли дилатометрическим методом в режиме охлаждения. В качестве дилатометрической жидкости использовали ртуть.

### Результаты и их обсуждение

При температурах  $-140^\circ$  и ниже спектры ЯМР исследуемых полимеров имеют структуру, обусловленную наличием в молекуле метильных групп [2]. С повышением температуры линия ЯМР становится однокомпонентной и бесструктурной. Вблизи  $T_c$  спектр ЯМР аморфных образцов остается однокомпонентным, а для кристаллических — двухкомпонентным.

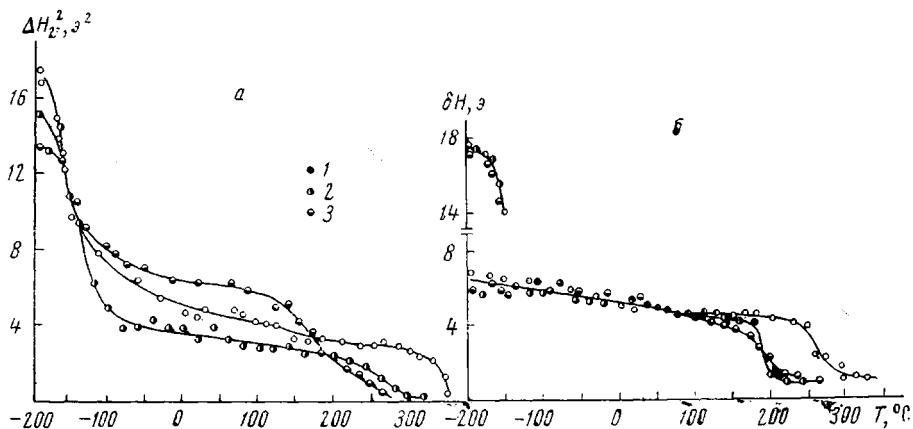


Рис. 1. Зависимость второго момента  $\Delta H_2^2$  (а) и ширины линии  $\delta H$  (б) от температуры для образцов полиарилатов: 1 — 1; 2 — 2 и 3 — 3

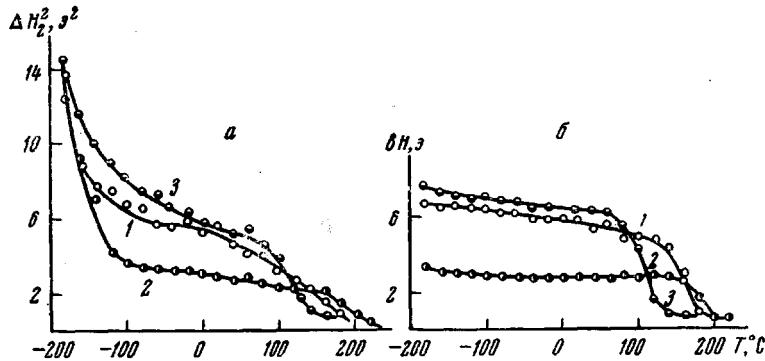


Рис. 2. Зависимость второго момента  $\Delta H_2^2$  (а) и ширины линии  $\delta H$  (б) от температуры для образцов полиарилатов: 1 — 4; 2 — 5 и 3 — 6

Экспериментальные данные приведены в виде зависимостей ширины линии кривой поглощения  $\delta H$  и ее второго момента  $\Delta H_2^2$  от температуры измерения  $T$  (рис. 1, 2). Для всех образцов обнаружено две области заметного изменения  $\Delta H_2^2$  от температуры. Первый переход наблюдается в области  $-100^\circ$  и ниже, второй — в области  $T_c$  этих полимеров. Для полиарилатов 1, 2 и 3 низкотемпературный переход отмечается и на зависимостях  $\delta H$  от  $T$  и связан с появлением широкой части спектра ЯМР. Для полиарилатов 4, 5 и 6 широкая часть спектра также появляется при низких температурах, но точно определить ее полуширину из спектра не удается.

Графики зависимостей  $\Delta H_2^2 = f(T)$  для полиарилатов 4 и 6 имеют участки плавного уменьшения  $\Delta H_2^2$  в широком интервале температур, включая область стеклования этих полимеров.

Как показывает сравнение экспериментальных значений вторых моментов с теоретически вычисленными внутримолекулярными вкладами, для молекул полимеров с неподвижными и вращающимися  $\text{CH}_3$ -группами, низкотемпературный переход связан с движением метильных групп. В табл. 2 приводятся экспериментальные значения  $\Delta H_2^2$  при двух температурах  $-180^\circ$ ,  $-50^\circ$  и теоретические значения внутримолекулярных вкладов в  $\Delta H_2^2$ , подсчитанных для решетки с вращающимися и неподвижными  $\text{CH}_3$ -группами.

При подсчете вторых моментов величины длин связей и валентных углов брались такими же, как в низкомолекулярных аналогах [3]. Расчет проводили в предположении, что плоскости бензольных колец 2 и 3 (рис. 3) расположены друг относительно друга под тетраэдрическим углом, группа  $\text{COO}$  — плоская, кольца 1 и 2 находятся в параллельных плоскостях, и все плоскости бензольных колец перпендикулярны плоскости рисунка. Метильные группы находятся в транс-положении, как стерически наиболее выгодном. Предполагалось, что боковые радикалы  $R$  расположены следующим образом: у полиарилата 3, 4 и 6 связь  $-\text{C}-\text{H}-$  в плоскости бензольного кольца, у полиарилата 5 в этой плоскости расположена зигзаг  $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ .

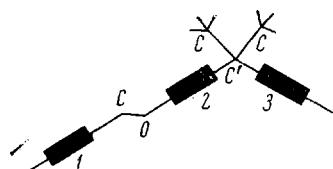


Рис. 3. Модель звена полиарилата 1:

1, 2, 3 — бензольные кольца; атомы водорода не обозначены

для полиарилата 1 ( $17,6 \text{ э}^2$ ) больше, чем для полиарилата 3 ( $13,8 \text{ э}^2$ ), хотя эти точки приходятся на начало области низкотемпературного плато, как по зависимости  $\Delta H_2^2 = f(T)$ , так и  $\delta H = \varphi(T)$ . Для полиарилата 3, по-видимому, следует ожидать появления нового плато на зависимости  $\Delta H_2^2 = f(T)$ , но не на  $\delta H = \varphi(T)$  в области температур ниже  $-196^\circ$ , при которых должно произойти «замораживание»  $\text{CH}_3$ -групп, присоединенных к ароматическому кольцу. Вид спектров при  $-196^\circ$  для полиарилатов 1 и 3 также подтверждает вывод о большей подвижности этих групп. У полиарилата 1 широкая часть спектра отделена от узкой более глубоким минимумом, чем у полиарилата 3, несмотря на то, что значения  $\delta H$  широкой части спектра этих полимеров одинаковы. Кроме того, при исследовании полимонометилстиролов методом ЯМР [4] также показано, что  $\text{CH}_3$ -группы, присоединенные к ароматическому ядру, продолжают интенсивно вращаться при температурах ниже  $-196^\circ$ .

На вращение  $\text{CH}_3$ -групп большое влияние оказывает упаковка макромолекул. Так, для полиарилатов 4—6 теоретические внутримолекулярные

Таблица 2  
Значения экспериментальных вторых моментов и теоретических внутримолекулярных вкладов в  $\Delta H_2^2$  полимеров

Образец, №	$\Delta H_2^2$ , экспериментальные		Внутримолекулярный вклад в $\Delta H_2^2$	
	$-180^\circ$	$-50^\circ$	для жесткой структуры	структур с вращающимися $\text{CH}_3$ -группами
1	15,7	6,0	14,	4,5
2	14,6	4,0	16	4,7
3	13,0	6,8	18	5
4	13,7	5,9	20	5
5	13,0	3,5	23	12
6	14,6	6,8	21	7

вклады в  $\Delta H_2^2$  для жесткой решетки (табл. 2) значительно выше, чем у полиарилатов 1 и 2, а экспериментальные значения  $\Delta H_2^2$  при  $-180^\circ$ , наоборот, в последних несколько выше, чем у первых. Это можно объяснить, что в образцах 4—6 при температуре  $-180^\circ$  число  $\text{CH}_3$ -групп, вращающихся с частотами, достаточными для сужения линии ЯМР, еще остается достаточно большим.

Таблица 3  
Температуры стеклования  
полимеров

Образец, №	$T_c$ из дилатометрических данных, $^\circ\text{C}$	$T_c$ из $\delta H = \varphi(T)$ , $^\circ\text{C}$
1	—	230
2	—	190
3	150—160	156
4	130	140
5	160	160
6	—	80

Сравнение  $T_c$  полиарилатов показывает, что с увеличением размера заместителя R снижается  $T_c$ , что объясняется менее плотной упаковкой молекул с громоздкими боковыми группами [6]. Однако на упаковку молекул влияет не только объем бокового радикала, но и его строение. Видимо, этим как раз объясняется более высокое значение  $T_c$  для полиарилата 5 по сравнению с полимером 6 и даже 3 и 4.

Участки плавного изменения  $\Delta H_2^2$ , наблюдавшиеся для полиарилатов 4 и 6 [7], по-видимому, обусловлены началом движения боковых радикалов. Очень широкий интервал температур такого перехода может быть связан с колебательным характером движений. Эти движения сказываются на крыльях спектра ЯМР, мало отражаясь на ширине линии  $\delta H$ , как это видно из сравнения зависимостей  $\Delta H_2^2 = f(T)$  и  $\delta H = \varphi(T)$  в области температур плавного изменения  $\Delta H_2^2$ . Для полиарилата 5 движение в боковых привесках начинается гораздо раньше, чем у других полимеров. Теоретический внутримолекулярный вклад в  $\Delta H_2^2$  равен  $12 \text{ э}^2$ , однако наблюдаемый  $\Delta H_2^2$  для температур, равных и больше  $-100^\circ$ , значительно меньше  $\sim 3,5 \text{ э}^2$ . Отсюда следует, что при этих температурах боковые метиленовые участки участвуют в интенсивном движении. Известно, что движение метиленовых групп в полиэтилене наблюдается примерно в той же области температур ( $-125^\circ$ ) и включает 3—4  $\text{CH}_2$ -группы (так называемое «кривошипное» движение [8]).

### Выводы

1. Методом ядерного магнитного резонанса исследовано молекулярное движение в ряде полиарилатов. Для всех образцов обнаружено два температурных перехода, один из которых расположен в области низких температур и связан с «размораживанием» движения  $\text{CH}_3$ -групп, другой — в области высоких температур, обусловленный переходом полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое (или вязко-текущее).

2. Вращение  $\text{CH}_3$ -групп, присоединенных к бензольному кольцу, начинается раньше, чем вращение аналогичных групп, связанных с неароматическим атомом углерода, расположенным между бензольными кольцами.

3. Увеличение объема подвижных привесков снижает температуру стеклования и сильно сказывается на вращении  $\text{CH}_3$ -групп.

Казанский государственный университет  
Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26 V 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, изд-во «Наука», 1964.
2. И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., 6, 137, 1964.
3. L. Sutton (Ed.), London, Burlington House, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Jons, 1958.
4. A. Odajima, J. A. Sauer, A. E. Woodward, J. Polymer Sci., 57, 107, 1962.
5. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, В. И. Шепелев, Высокомолек. соед., 7, 1891, 1965.
6. Г. П. Михайлов, В. А. Шепелев, Высокомолек. соед., 8, 1542, 1966.
7. A. E. Woodward, J. A. Sauer, J. Polymer Sci., C8, 137, 1965.
8. R. F. Boyer, Rubber Chem. and Technol., 36, 1303, 1963.

---

### STUDY OF POLYARYLATES BASED ON BISPHENOLES SUBSTITUTED IN RING BY MEANS OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

*K. A. Gol'dammer, G. G. Pimenov, A. I. Maklakov, V. V. Korshak,  
S. V. Vinogradova, P. M. Valetskii, A. N. Baskakov*

#### Summary

Two temperature transitions have been discovered in polyarylates by means of NMR method. The first is connected with beginning of motion of CH<sub>3</sub>-groups, the other (at higher temperatures) with glass transition in the polymers. The effect of packing of macromolecules on beginning of rotation of CH<sub>3</sub>-groups and glass temperature has been observed. In some polyarylates motion in side radicals have been discovered.