

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1968

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ
В ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ ПАРАМАГНИТНОГО ЗОНДА

*A. M. Вассерман, A. L. Бучаченко, A. L. Коварский,
M. B. Нейман*

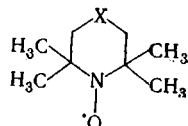
Релаксационные свойства полимеров зависят от интенсивности молекулярных движений макромолекул, их сегментов и звеньев и определяются внутри- и межмолекулярными потенциалами взаимодействия атомов и групп макромолекулы. Для этих целей разработаны и широко применяются методы ИК-спектроскопии, диэлектрических и механических потерь, ЯМР. Метод ЭПР также применяется для изучения молекулярных движений в полимерах [1]. При этом изучаются температурные изменения ширины линий сигнала, возникающего при облучении полимера. Такое исследование возможно только при температурах ниже температуры стеклования (T_c), поскольку радикалы полимеров интенсивно рекомбинируют при повышении температуры. Использование стабильных радикалов в качестве парамагнитного зонда значительно расширяет возможности метода ЭПР и позволяет изучать молекулярные движения при температурах выше T_c .

Идея зонда до последнего времени не получила конкретного развития. Лишь недавно в связи с широким исследованием стабильных органических радикалов появилась практическая возможность использования этих радикалов в качестве зондов.

Теоретические основы метода парамагнитного зонда

Если неспаренный электрон парамагнитной частицы находится на π -орбите, то анизотропное сверхтонкое взаимодействие (СТВ) его с магнитными ядрами, а также анизотропия спин-орбитального взаимодействия могут не усредняться молекулярным движением до нуля в конденсированных средах, что приводит к уширению линий сверхтонкой структуры (СТС). Это уширение зависит от характера орбиты неспаренного электрона (анизотропия СТВ и g -фактора) и однозначно определяется временем корреляции вращательного движения парамагнитной частицы. Время корреляции имеет смысл времени между двумя скачкообразными переориентациями с амплитудой поворота приблизительно $\pi/2$; оно зависит от интенсивности молекулярных движений той среды, в которой находится парамагнитная частица. Таким образом, парамагнитная частица играет роль зонда для изучения молекулярных движений матрицы.

В качестве зонда удобно использовать стабильные органические радикалы, в частности азотокисные. Эти радикалы легко растворяются в большинстве жидкостей и легко вводятся в полимеры. Они устойчивы в широком диапазоне температур, и анализ их спектра ЭПР сравнительно прост. Время корреляции τ_c определяется из анализа ширин линий СТС. Теория ширины линий в общем виде дана в [2]; для алифатических азотокисных радикалов общей формулы



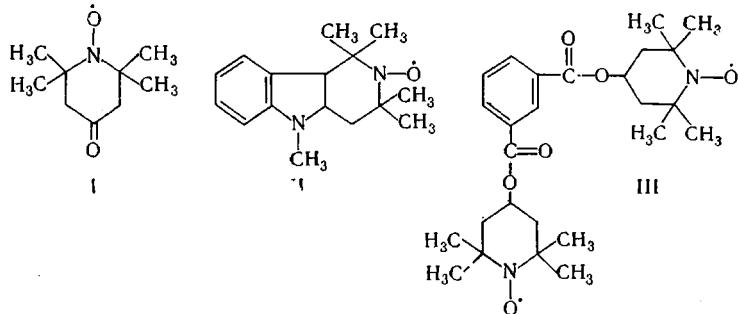
выражением для τ_c можно получить из [3]:

$$\tau_c = 8,4 \cdot 10^{-10} \Delta H_{\text{макс}} \left(\sqrt{\frac{I_{+1}}{I_{-1}}} - 1 \right), \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{макс}}$ — ширина компоненты спектра $m_N = +1$ (в эрстедах), $I_{\pm 1}$ — интенсивности первых производных крайних компонент, лежащих в высоком ($m_N = -1$) и низком ($m_N = +1$) полях.

Методика эксперимента

В работе использовали стабильные радикалы различного строения



Радикалы вводились в полимер при совместном растворении в органических растворителях или при набухании полимера в растворе радикала с последующим удалением растворителя. Концентрация радикала в полимере составляла $1 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17}$ спин/ см^3 . Каучуки с различной густотой молекулярной сетки готовили γ -облучением исходного полимера (полидиметилсилоксан) или облучением быстрыми электронами (СКД). Концентрацию перечных связей рассчитывали по формуле Флори [4]. Образцы с введенным радикалом помещали в тонкостенные ампулы и вакуумировали. Спектры ЭПР при разных температурах записывали на радиоспектрометре ЭПР-2-ИХФ.

На рис. 1 представлены типичные спектры ЭПР радикала I в полимерных матрицах: симметричное уширение крайних компонент обусловлено анизотропией СТВ, асимметричное — анизотропией g -фактора. Из анализа спектров по уравнению (1) легко найти τ_c . Величину $v_{\text{рот}}$, обратную τ_c , будем условно называть в дальнейшем частотой вращения радикала.

Выражение (1) пригодно для определения $v_{\text{рот}}$ в интервале $\sim 1 \cdot 10^9 - 5 \cdot 10^{10}$ сек $^{-1}$, т. е. когда анизотропия СТВ и g -фактора дает вклад в уширение не настолько большой, чтобы изменить форму линий спектра.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Линейные полимеры. Температурные зависимости частоты вращения радикала I в различных полимерах хорошо описываются уравнением Аррениуса. Значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей приведены в табл. 1.

Из результатов, приведенных в табл. 1, видно, что предэкспоненциальные множители аномально велики и значительно превосходят частоты вращательных качаний частицы в конденсированной фазе (10^{12} сек $^{-1}$) [5]. Энергии активации и предэкспоненциальные множители намного превосходят соответствующие величины для вращения радикала в жидкости [6]. Кроме того, $\lg v_{\text{сэфф}}$ линейно связан с энергией активации, т. е. имеет

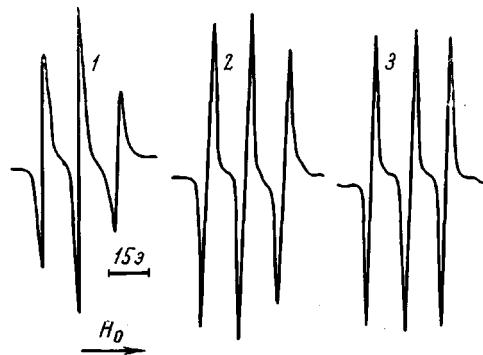


Рис. 1. Спектры ЭПР радикала I в атактическом полипропилене при разных температурах, К:

1 — 332; 2 — 344; 3 — 361

место компенсационный эффект (КЭФ) (рис. 2, а). Все это указывает на то, что приведенные в табл. 1 значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей являются эффективными.

Одна из возможных причин КЭФ заключается в изменении истинной энергии активации с температурой. Это предположение было высказано впервые в работе [7] и недавно получило экспериментальное подтвержде-

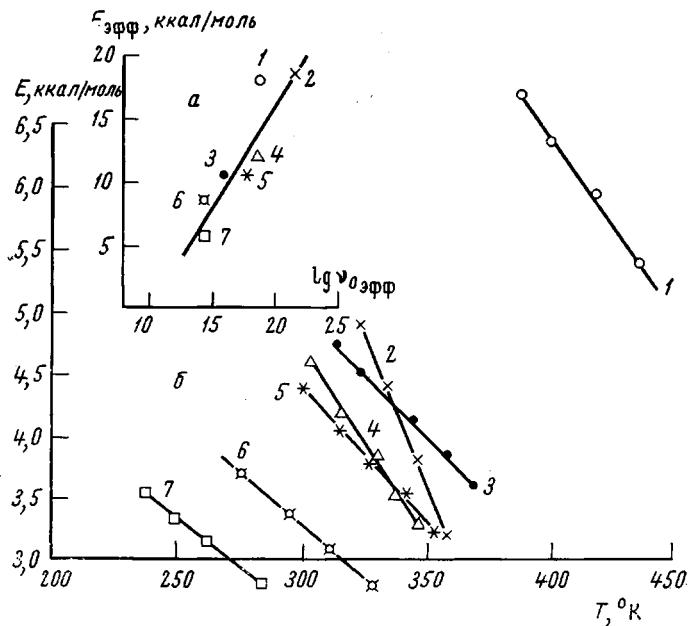


Рис. 2. Зависимость эффективной энергии активации от $\lg v_0_{\text{эфф}}$ для вращения радикала I в линейных полимерах (а); изменение истинной энергии активации вращения радикалов I в линейных полимерах от температуры (б):

1 — полистирол; 2 — атактический полипропилен; 3 — изотактический полипропилен; 4 — полибутадиеновый каучук (СКВ); 5 — полизобутилен; 6 — натуральный каучук; 7 — дивиниловый каучук (СКД)

ние [8]. При этом предположении наблюдаемые эффективные энергии активации и предэкспоненциальные множители определяются выражениями:

$$E_{\text{эфф}} = E(T) - T \frac{\partial E(T)}{\partial T} \quad (2)$$

$$\ln v_0_{\text{эфф}} = \ln v_0 - \frac{1}{R} \frac{\partial E(T)}{\partial T},$$

где v_0 и $E(T)$ — истинные значения предэкспонента и энергии активации. Если температурная зависимость $E(T)$ линейна, то это не приводит к отклонению от уравнения Аррениуса, т. е. $\partial^2 E / \partial T^2 = 0$. Поскольку истинная энергия активации понижается с ростом температуры, то $\partial E / \partial T < 0$ и эффективные значения энергии активации и предэкспонента могут намного превосходить истинные. Если принять значение предэкспонента равным частоте вращательных качаний молекулы (10^{12} сек $^{-1}$), то можно найти истинные энергии активации и температурные зависимости энергии активации вращения радикала в полимере. Эти результаты приведены на рис. 2, б и в табл. 1. Видно, что истинные энергии активации составляют 3—6 ккал/моль, т. е. значительно меньше эффективных.

Можно показать, что v_{rot} и $E(T)$ для зонда — радикала определяются потенциальным барьером движения сегментов макромолекулы. Действи-

тельно, для движения сегментов при температуре T_i справедливо уравнение $\tau_{\text{сегм}} \approx \tau_0 \cdot e^{V/RT_i}$, где V — потенциальный барьер сегментальных движений, $\tau_{\text{сегм}}$ — время корреляции движения сегмента. Поскольку τ_0 — величина приблизительно постоянная для всех полимеров ($\sim 10^{-12}$ сек), то при температурах T_i , при которых $\tau_{\text{сегм}}$ в разных полимерах одинаковы, должно выполняться соотношение $V / T_i = \text{const}$. Из рис. 3 видно, что

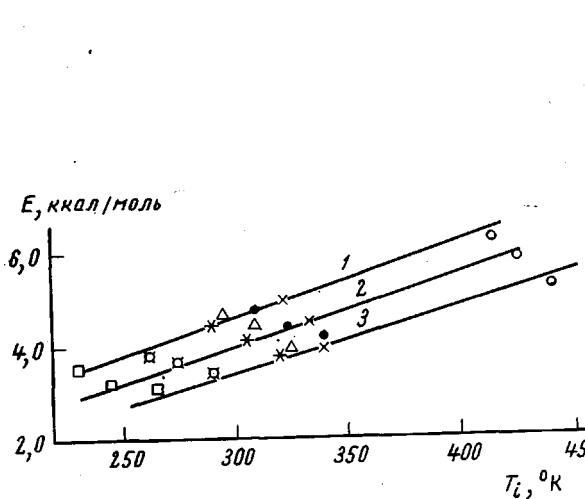


Рис. 3. Зависимость истинной энергии активации вращения радикала I в полимерах при $\nu_{\text{рот}} = \text{const}$ от температуры T_i (обозначения точек см. рис. 2)
 $\lg \nu_{\text{рот}} = 8,6$ (1); 9,0 (2) и 9,4 (3)

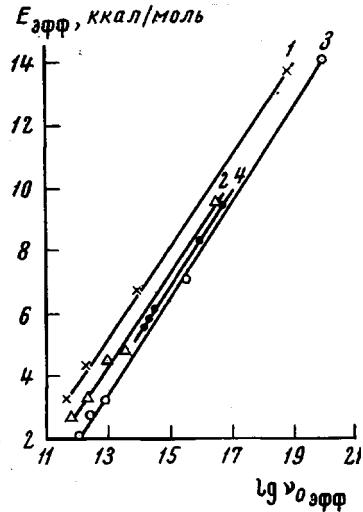


Рис. 4. Зависимость энергии активации от $\lg \nu_0 \text{эфф}$ в структурированных полимерах:

в полидиметилсилоксане: 1 — радикал III; 2 — радикал II и 3 — радикал I; 4 — радикал I в СКД

между истинной энергией активации вращения радикала и температурой T_i , при которой $\nu_{\text{рот}} = \text{const}$, в разных полимерах выполняется прямолинейная зависимость. Отсюда следует, что истинная энергия активации вра-

Таблица 1
 Энергии активации и предэкспоненциальные множители частот вращения радикала I в линейных полимерах

Полимер *	Диапазон температур, °К	$\nu_0 \text{эфф}, \text{сек}^{-1}$	$E \text{эфф}, \text{ккал/моль}$	$-\frac{dE(T)}{dT}, \text{ккал/моль·град}$	$T_c, ^\circ\text{К}$
Полистирол	380—450	$4 \cdot 10^{18}$	18,2	$3,4 \cdot 10^{-2}$	354
Атактический полипропилен	325—360	$2,2 \cdot 10^{21}$	18,7	$4,6 \cdot 10^{-2}$	238
Изотактический полипропилен	320—395	$9,0 \cdot 10^{15}$	10,5	$2 \cdot 10^{-2}$	443 (т. пл.)
СКБ	305—350	$1,52 \cdot 10^{17}$	11,5	$2,6 \cdot 10^{-2}$	221
Полизобутилен	300—355	$315 \cdot 10^{16}$	10,5	$2,4 \cdot 10^{-2}$	202
НК	270—330	$2 \cdot 10^{14}$	8,5	$1,8 \cdot 10^{-2}$	203
СКД	230—280	$1,6 \cdot 10^{14}$	5,8	$1,6 \cdot 10^{-2}$	155

* Ниже приводятся некоторые характеристики полимеров: полистирол — уд. вес $1,05 \text{ г/см}^3$, полипропилен атактический низкомолекулярный полипропилен изотактический, отм.т от атактики, $[\eta] = 3,1$; СКБ — мол. вес 200—250 000 полизобутилен — мол. вес $\sim 118\ 000$; НК — уд. вес $0,92 \text{ г/см}^3$, $[\eta] = 8,2$; СКД — мол. вес $\sim 250\ 000$.

щения радикала и потенциальный барьер сегментальных движений связаны линейной зависимостью.

Таким образом, $\nu_{\text{рот}}$ и $E(T)$ определяются подвижностью сегментов макромолекулы, тогда как эффективная энергия активации зависит глав-

ным образом от температурных изменений истинной энергии активации ($\partial E / \partial T$).

Структурированные полимеры. Температурные изменения частот вращения радикала в структурированных полимерах также хорошо описываются аррениусовой зависимостью. Энергии активации и пред-

Таблица 2

Энергии активации и предэкспоненциальные множители частот вращения радикала в структурированных полимерах

Радикал	Полимер	Концентрация по-перечных связей, свалей/см ³	$v_0\text{эфф}$, сек ⁻¹	$E_{\text{эфф}}$, ккал/моль	$\frac{\partial E(T)}{\partial T}$, ккал/моль·град
I	Полидиметилсиликсан	Исходный полимер	$3,2 \cdot 10^{11}$	2,1	0
		$1,5 \cdot 10^{19}$	$5,9 \cdot 10^{19}$	14,3	$3,3 \cdot 10^{-2}$
		$3,5 \cdot 10^{20}$	$4,5 \cdot 10^{15}$	6,6	$1 \cdot 10^{-2}$
		$3,5 \cdot 10^{21}$	$8,6 \cdot 10^{12}$	3,2	$4 \cdot 10^{-3}$
		$3,7 \cdot 10^{21}$	$2,6 \cdot 10^{12}$	2,8	$2 \cdot 10^{-3}$
II	То же	Исходный полимер	$6,1 \cdot 10^{12}$	4,6	$0,6 \cdot 10^{-2}$
		$1,5 \cdot 10^{19}$	$3,8 \cdot 10^{17}$	9,6	$1,4 \cdot 10^{-2}$
		$3,5 \cdot 10^{20}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	4,9	$4 \cdot 10^{-3}$
		$3,5 \cdot 10^{21}$	$1,75 \cdot 10^{12}$	3,3	$1,5 \cdot 10^{-3}$
		$3,7 \cdot 10^{21}$	$7,6 \cdot 10^{11}$	2,9	0
III	» »	Исходный полимер	$1,5 \cdot 10^{19}$	$7,0 \cdot 10^{17}$	$13,8$
		$3,5 \cdot 10^{20}$	$9,3 \cdot 10^{14}$	6,8	$9 \cdot 10^{-3}$
		$3,5 \cdot 10^{21}$	$2,1 \cdot 10^{12}$	4,3	$3 \cdot 10^{-3}$
		$3,7 \cdot 10^{21}$	$7,7 \cdot 10^{11}$	3,4	0
		$3 \cdot 10^{16}$	$1,6 \cdot 10^{14}$	5,8	$1,2 \cdot 10^{-2}$
I	СКД	$1 \cdot 10^{17}$	$4,9 \cdot 10^{16}$	9,6	$2,4 \cdot 10^{-2}$
		Исходный полимер	$2,04 \cdot 10^{16}$	8,3	$1,9 \cdot 10^{-2}$
		$3,5 \cdot 10^{19}$	$3,3 \cdot 10^{14}$	6,2	$1,3 \cdot 10^{-2}$
		$1,42 \cdot 10^{20}$	$1,7 \cdot 10^{14}$	6,0	$1,2 \cdot 10^{-2}$

экспоненты частот вращения радикалов I—III в полимерах с различной концентрацией поперечных связей приведены в табл. 2. Аномально большие значения предэкспоненциальных множителей,

а также прямолинейная зависимость в координатах $E_{\text{эфф}} - \lg v_0\text{эфф}$ (рис. 4) свидетельствуют о том, что как и в случае линейных полимеров имеет место компенсационный эффект. Истинные энергии активации можно найти, приняв по-прежнему $v_0 = 10^{12}$ сек⁻¹ (рис. 5). Из результатов, приведенных в табл. 2 и на рис. 5, следует, что эффективная энергия активации сильно зависит от концентрации поперечных связей в полимере. При этом изменение истинной энергии активации не превышает 1—2 ккал/моль. Истинная энергия активации вращения радикала, как было показано выше, определяется подвижностью сегментов макромолекул. Поскольку при структурировании полимера образуется сетка, молекулярный вес отрезка между поперечными связями в которой больше молекулярного веса сегмента, то потенциальный барьер вращения радикала при этом изменяется незначительно.

Сопоставление с результатами, полученными другими методами. Интересно сопоставить результаты, полученные методом парамагнитного зонда,

Рис. 5. Зависимость истинной энергии активации вращения радикала I от температуры в сшитых полидиметилсиликсанах

Густота сетки: 1— $3,5 \cdot 10^{21}$; 2— $3,7 \cdot 10^{21}$; 3— $3,5 \cdot 10^{20}$; 4— $1,5 \cdot 10^{19}$ свалей/см³; 5—исходный полимер

с результатами, полученными другими методами, в частности ЯМР. Известно, что данные ЯМР о молекулярном движении в полимерах хорошо

коррелируют с результатами, полученными методами механических и диэлектрических потерь [9, 10].

Наиболее точные данные по временам корреляции в полимерах получены из температурной зависимости времен спин-решеточной релаксации T_1 , определенных методом спинового эха. Известно, что высокотемпературная часть кривой изменения T_1 отвечает движению сегментов цепи полимера. На рис. 6 проведено сравнение температурных зависимостей частот корреляции радикала с частотами корреляции полимерных сегментов, найденных по данным работ [10, 11]. Сопоставление значений энергий активации предэкспонентов, определенных двумя методами, проведено в табл. 3.

Как видно из приведенных результатов, имеет место корреляция между температурным изменением $\nu_{\text{рот}}$ радикала и сегментов (прямые в координатах $\lg \nu_{\text{рот}} - 1/T$ для радикала и полимерных сегментов приблизительно параллельны). Это является еще одним подтверждением того, что частота вращения радикала определяется подвижностью полимерных сегментов. Поскольку эффективные энергии активации, определяемые методом ЯМР и парамагнитного зонда, близки, то можно думать, что и истинные потенциальные барьеры движения сегментов и вращения радикала отличаются незначительно. Это означает, что метод парамагнитного зонда позволяет оценивать потенциальный барьер движений сегментов макромолекул.

Однако частоты корреляции движения радикала несколько отличаются от частот корреляций движений сегментов; различия связаны, по-видимому, с различиями в размерах радикала и сегмента.

Таблица 3

Сопоставление результатов, полученных методом ЯМР и парамагнитного зонда

Полимер	$E_{\text{эфф}}, \text{ккал/моль}$		$\omega_{\text{эфф}}, \text{с}^{-1}$	
	метод зонда	ЯМР	метод зонда	ЯМР
Полипропилен атактический	18,7	17,0	$2,2 \cdot 10^{21}$	$2,2 \cdot 10^{19}$
Полипропилен изотактический	10,5	8,2	$9 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{13}$
Натуральный каучук	8,5	10,5	$2 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{15}$
Дивиниловый каучук	5,8	6,5	$1,6 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{13}$

Таким образом, метод парамагнитного зонда может быть применен для изучения молекулярных движений в полимерах; он может быть использован также для исследования структуры и подвижности цепей макромолекул в биополимерах [12].

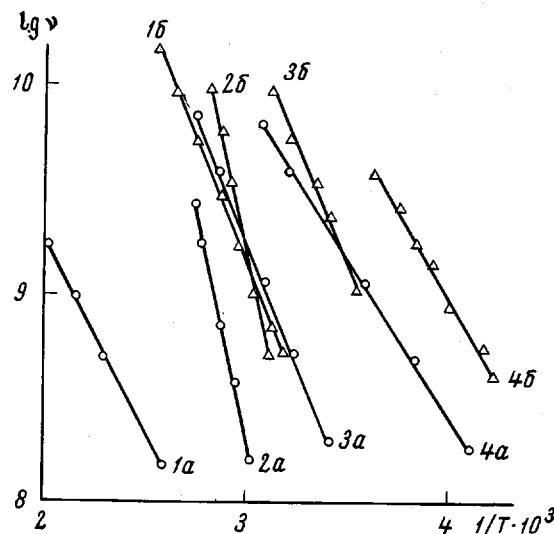


Рис. 6. Зависимость $\lg \nu - 1/T$:

1 — полипропилен изотактический; 2 — полипропилен атактический; 3 — каучук натуральный; 4 — дивиниловый каучук; 5 — по данным ЯМР [10, 11], 6 — по данным метода парамагнитного зонда

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Э. Г. Розанцеву за предоставление радикалов, Т. С. Федосеевой за предоставление структурированных полимеров и обсуждение результатов, Т. Н. Хазановичу за обсуждение результатов и ряд полезных советов,

Выводы

1. Метод парамагнитного зонда применен для изучения подвижности сегментов макромолекул полимеров. Показано, что наблюдаемые энергии активации вращения стабильного радикала являются эффективными, тогда как истинные энергии активации изменяются с температурой.
2. Параметрами, определяемыми подвижностью сегментов макромолекул, являются частота вращения радикала и истинная энергия активации.
3. Изменение густоты молекулярной сетки полимера слабо сказывается на значении истинной энергии активации, но существенно изменяет эффективную энергию активации и $\partial E / \partial T$.
4. Установлена корреляция между параметрами, характеризующими молекулярную подвижность сегментов методом парамагнитного зонда и ЯМР.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
30 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Жидомиров, Ю. Д. Цветков, Я. С. Лебедев, Ж. структ. химии, 2, 696, 1961.
2. J. H. Freed, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., 39, 326, 1963.
3. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Ж. структ. химии, 8, 27, 1967.
4. O. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953, p. 507.
5. В. С. Старунов, Оптика и спектроскопия, 18, 300, 1965.
6. А. Л. Бучаченко, Л. С. Троицкая, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 602.
7. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 1, 496, 1960.
8. А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Ж. физ. химии, 42, 1005, 1968.
9. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, изд-во «Химия», 1966.
10. P. Slichter, J. Polymer Sci., 14, 33, 1966.
11. I. Kawai, Y. Yoshimi, A. Hirai, J. Phys. Soc. Japan, 16, 2356, 1966.
12. Б. И. Сухоруков, А. М. Вассерман, Л. А. Козлова, А. Л. Бучаченко, Докл. АН СССР, 177, 454, 1967.

STUDYING OF MOLECULAR MOTION IN POLYMERS BY METHOD OF PARAMAGNETIC PROBE

A. M. Vasserman, A. L. Buchachenko, A. L. Kovarskit, [M. B. Neiman]

Summary

In method of paramagnetic probe information about molecular motion in polymers is get using stable organic radicals (e.g. iminoxide) incorporated in polymer matrices. Temperature dependences of radical rotation in polymer is well described by Arrehnins' equation. At rotation of radical in polymers compensation effect is observed which is related to variation of true potential barrier with temperature. Parameters determined by motion of segments are frequency of radical rotation and true activation energy. Changing of density of molecular network of polymer weakly effect frequency of rotation. Correlation of segmental motion parameters determined by NMR and paramagnetic Probe methods is noted.