

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1969

УДК 678.01:53

**ИЗУЧЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ АЛКИЛЬНЫХ ЦЕПЕЙ  
В ПЛАСТИФИКАТОРАХ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО  
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

***V. M. Ланцов, A. И. Маклаков, M. Р. Зарипов,  
Л. Я. Ченборисова, Г. М. Кадиевский***

При изучении подвижности боковых привесков типа  $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ , где  $n = 1, 2, 3$ , в поликарилатах обнаружены [1] две низкотемпературные области ядерной спин-решеточной релаксации, одна из которых соответствует заторможенному вращению  $\text{CH}_3$ -групп ( $\sim 133^\circ \text{K}$ ), другая — реориентации алкильного участка как целого (в области  $\sim 210^\circ \text{K}$ ).

В данной работе изучены особенности указанных форм теплового движения в молекулах пластификаторов поливинилхлорида (ПВХ), в качестве которого был выбран ряд нитрофталатов (табл. 1).

Таблица 1  
Строение изученных образцов

Образцы	Обозначение	Общая формула	$n$ *
Дипропил-3-нитрофталат	ДПЗНФ		2
Дибутил-3-нитрофталат	ДБЗНФ		3
Дибутил-4-нитрофталат	ДБ4НФ		
Дизамил-4-нитрофталат	ДА4НФ		
Дигексил-4-нитрофталат	ДГе4НФ		
Дигептил-4-нитрофталат	ДГ4НФ		
Диоктил-4-нитрофталат	ДО4НФ		
Динонил-4-нитрофталат	ДН4НФ		

\*  $n$  — число  $\text{CH}_2$ -групп в алкильной части молекулы.

Оценку молекулярной подвижности проводили по времени ядерной спин-решеточной релаксации ( $T_1$ ), которое измеряли в интервале температур ( $T$ ) от  $77^\circ$  до  $333^\circ \text{K}$  на импульсном ЯМР релаксометре [2] нуль-методом Карра-Парселя [3] на частоте  $27.5 \text{ M}^{\text{c}}$ .

Для изучения влияния взаимодействия алкильных цепей исследованных молекул с окружением в ряде случаев НТФ вводили в суспензионный аморфный ПВХ, константа Фикетчера которого 70, плотность  $1.41 \text{ g/cm}^3$ .

**Результаты и обсуждение**

Результаты измерений в виде зависимостей  $T_1$  от температуры представлены на рис. 1. На этом рисунке приведены кривые лишь для образцов с четным  $n$ , поскольку для молекул НТФ с нечетным  $n$  релаксационные зависимости являются аналогичными. Вид кривых  $T_1 = f(T)$  обычно

объясняют, пользуясь теорией ядерной магнитной релаксации для двухспиновой системы, участвующей в изотропном вращательном движении, согласно которой имеем [4]:

$$1/T_1 = A \left[ \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2} \right] \quad (1)$$

где  $A$  — константа, зависящая от взаимного расположения протонов,  $\tau$  — время корреляции,  $\omega$  — лармировская частота процессии ядерного спина в постоянном магнитном поле.

При справедливости экспоненциального закона для температурной зависимости  $\tau$  функция  $1/T_1 = f(1/T)$  описывает симметричную  $V$ -образную кривую, наклон ветвей которой определяет значение кажущейся энергии активации  $Q$ .

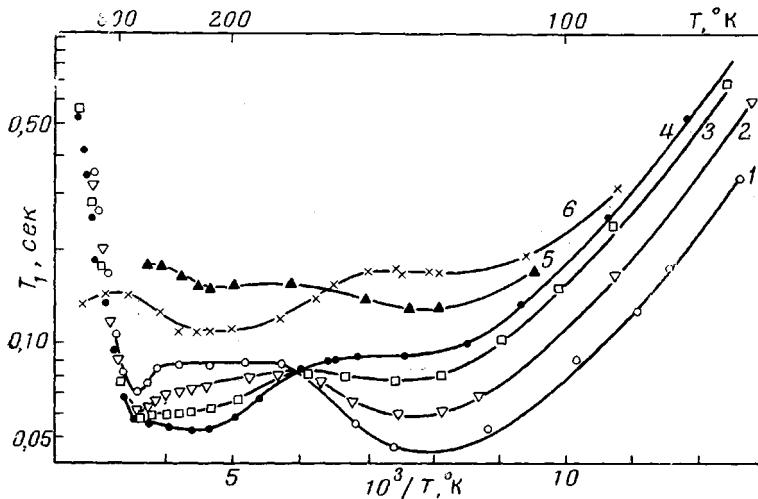


Рис. 1. Температурные зависимости  $1/T_1$  для ДПЭНФ (1); ДА4НФ (2), ДГ4НФ (3), ДН4НФ (4), ПВХ + 7,94 мол.% ДГе4НФ (5) и ПВХ + 7,46 мол.% ДН4НФ (6).

Однако часто экспериментальные зависимости  $T_1 = f(T)$  в полимерах и даже жидкостях представляются асимметричными кривыми [5, 6]. При этом обнаруживается большое расхождение между значениями  $Q$  и так называемой истинной энергией активации  $E$ , которую обычно оценивают из диэлектрических и механических измерений. Часто для устранения расхождения между экспериментальными данными и результатами, следующими из уравнения (1), учитывают распределение времен корреляции [5]. Предполагая характер этого распределения аналогичным распределению времен диэлектрической релаксации  $\tau_g$ , Коннор воспользовался полученными эмпирическими функциями распределения и модифицировал уравнение (1) [5]. Он показал, что применение распределения Коула — Коула, характеризуемого параметром  $\alpha$ , и Девидсона — Коула с параметром  $\delta$  помогает в некоторых случаях лучше описывать экспериментальные данные.

Гаврилиак и Негами недавно ввели новую функцию распределения  $F(s)$ , которая является обобщением вышеуказанных и лучше описывает экспериментальные данные для большого числа полимеров [6]:

$$F(s) = \frac{1}{\pi} s^{\alpha \delta} \cdot \sin \delta \varphi [s^{2\alpha} + 2s^\alpha \cdot \cos \pi \alpha + 1]^{-\delta/2}, \quad (2)$$

где  $s = \ln \frac{\tau_g}{\tau_{g0}}$ ,  $\tau_{g0}$  — наивероятнейшее время релаксации,  $\alpha$  — параметр

ширины функции  $F(s)$ ,  $\delta$  — параметр асимметрии распределения, а

$$\varphi = \arctg \frac{(\omega\tau_{go})^\alpha \cdot \sin \frac{\pi\alpha}{2}}{1 + (\omega\tau_{go})^\alpha \cdot \cos \frac{\pi\alpha}{2}}$$

Тогда, пользуясь методикой Коннора [5], можно записать выражение для  $T_1$  с учетом данного распределения:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{A\delta}{\omega} \left\{ \frac{(\omega\tau)^\alpha \cdot \sin \frac{\pi\alpha}{2}}{\left[ (\omega\tau)^{2\alpha} + 2(\omega\tau)^\alpha \cos \frac{\pi\alpha}{2} + 1 \right]^{\delta/2}} + \right. \\ \left. + \frac{2(2\omega\tau)^\alpha \sin \frac{\pi\alpha}{2}}{\left[ (2\omega\tau)^{2\alpha} + 2(2\omega\tau)^\alpha \cos \frac{\pi\alpha}{2} + 1 \right]^{\delta/2}} \right\}, \quad (3)$$

$$\cdot \left[ 1 + 2(2\omega\tau)^\alpha \cos \frac{\pi\alpha}{2} + (2\omega\tau)^{2\alpha} \left( \cos^2 \frac{\pi\alpha}{2} + \delta^2 \sin^2 \frac{\pi\alpha}{2} \right) \right]^{\delta/2}$$

где  $\tau$  — наивероятнейшее время спектра времен корреляции. Нетрудно видеть, что при  $\alpha = 1$  и  $\delta = 1$  уравнение (3) сводится к (1). В случае

$\delta = 1$  или  $\alpha = 1$  выражение [3] приводит к полученным в [5] уравнениям для  $T_1$  с учетом распределения Коула — Коула или Девидсона — Коула соответственно. Если  $\tau \sim \exp(E/RT)$ , то зависимость  $1/T_1 = f(1/T)$  представляется асимметричной V-образной кривой, наклон ветвей которой характеризует кажущуюся энергию активации релаксационного процесса:  $Q^+ = \alpha E$  при  $\omega\tau \ll 1$  и  $Q^- = \alpha\delta E$  при  $\omega\tau \gg 1$ , причем  $\delta = Q^-/Q^+$ .

Из вида приведенных на рис. 1 экспериментальных кривых можно сделать предположение, что в измеренной области температур в НТФ имеется несколько независи-

мых механизмов молекулярного движения. Поэтому будем полагать, что каждая экспериментальная кривая является результатом наложения (а следовательно, допускает геометрическое распределение) отдельных ( $i$ ) кривых  $(1/T_1) = f_i(1/T)$ , которые обусловлены различными формами теплового движения и описываются уравнением (3). Указанное разделение до некоторой степени произвольно. Однако произвол резко уменьшается, если разделение начинать с низкотемпературных частей экспериментальных зависимостей, каждая из которых может быть пред-

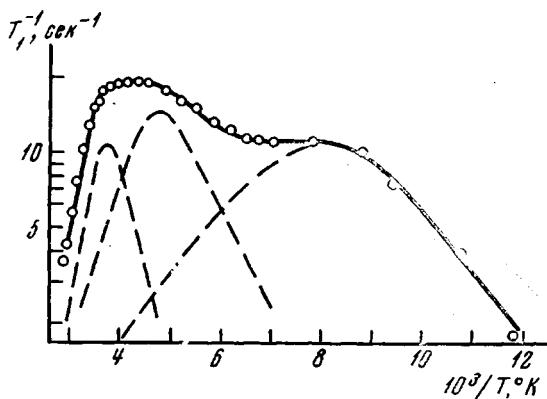


Рис. 2. Пример геометрического разделения зависимости  $1/T_1 - 1/T$  на отдельные вклады, описываемые уравнением (3), для ДН4НФ; точки — экспериментальные; сплошная линия — огибающая отдельных (пунктирные линии) вкладов

мых механизмов молекулярного движения. Каждая экспериментальная кривая является результатом наложения (а следовательно, допускает геометрическое распределение) отдельных ( $i$ ) кривых  $(1/T_1) = f_i(1/T)$ , которые обусловлены различными формами теплового движения и описываются уравнением (3). Указанное разделение до некоторой степени произвольно. Однако произвол резко уменьшается, если разделение начинать с низкотемпературных частей экспериментальных зависимостей, каждая из которых может быть пред-

ставлена суммой относительно небольшого числа элементарных кривых.

Полученные нами кривые  $T_1 = f(T)$  (рис. 1) можно представить суммой трех отдельных зависимостей вида (3). Последние в дальнейшем будем нумеровать, начиная от низких температур, и характеризовать временем ядерной спин-решеточной релаксации в минимуме ( $T_{1\min}$ ), соответствующей ему температурой  $T_m$ , кажущейся энергией активации и параметром  $\delta$ . Следует отметить, что в нашем случае ошибка в оценке  $T_m$  и  $Q^+$  не более  $\pm 5$  и  $\pm 20\%$  соответственно. Рис. 2 иллюстрирует пример такого разделения для ДН4НФ. Найденные при этом характеристики приведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры отдельных областей релаксации для ДН4НФ

Область релаксации	$(T_{1\min})^{-1}$ , сек $^{-1}$	$T_m$ , °К	$Q^+$ , ккал/моль	$\delta$
1	~11	~126	~1,4	~0,9
2	~14	~218	~3,7	~0,5
3	~11	~273	~6,0	~0,6

Попытаемся физически обосновать полученные геометрическим разделением области релаксации.

Наличие первой, низкотемпературной, области релаксации при 123–132°К следует непосредственно из рис. 1. Разделение (рис. 2) лишь уточняет характеристики ответственного за нее минимума  $T_1$ . В пределах ошибок соответствующая ему  $T_m$  практически не зависит от длины алкильных цепей молекул и введения НТФ в полимер. Такое поведение свидетельствует о локальности формы теплового движения, которое должно быть связано с реориентацией присутствующих во всех НТФ метильных групп, что наблюдалось и ранее (например [1]). Для всех образцов  $Q^+ = 1,3 \pm 0,2$  ккал/моль, что значительно меньше величины активационного барьера  $E = 3,5$  ккал/моль заторможенного вращения  $\text{CH}_3$ -групп, рассчитанного из термодинамических данных [7]. Это различие может быть объяснено [1] наличием широкого спектра распределения времен корреляции с  $a \sim 0,4$ –0,5. Найденное  $\delta \sim 0,9$  согласуется с величиной  $\delta$  для релаксации  $\text{CH}_3$ -групп в  $n$ -парафинах [8].

Наблюдаемое на рис. 1 изменение величины  $(T_{1\min})^{-1}$  с ростом доли метильных протонов в общем числе протонов образца удовлетворительно описывается полученным для  $\text{CH}_3$ -групп в  $n$ -алканах соотношением [8]:

$$1/(T_{1\min}) = 2kp,$$

где  $k$  — константа скорости спин-решеточной релаксации метильных протонов, а  $p$  — их доля в общем числе протонов образца. В нашем случае  $k \sim 60$  сек $^{-1}$ .

Вторая область релаксации на кривых  $T_1 = f(T)$  для большинства чистых пластификаторов слабо заметна (рис. 1), что, вероятно, обусловлено маскирующим действием соседних областей релаксации. Для подтверждения наличия второй области релаксации в чистых НТФ, которое следует из геометрического разделения их релаксационных кривых, исследованные образцы вводили в ПВХ. Известно [9], что в результате взаимодействия молекул ПВХ и фталатов высокотемпературная релаксация последних обнаруживается при более высоких температурах, чем в исходных пластификаторах. Это позволяет более отчетливо наблюдать вторую область релаксации (рис. 1, кривые 5–6). Практически она наблюдается в том же интервале температур, что и релаксация, вызванная движением боковых привесков в полиакрилатах (см. выше). В [1]

сделано предположение, что это движение представляет собой вращение  $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ -групп как целых. Логично считать, что и в НТФ данная релаксация определяется вращением алкильных цепей как целых. Но в этом случае (модель жесткого стержня) для соответствующей температуры  $T_m$  будет справедливо соотношение [10]:

$$T_m = T_{m^\infty} \frac{a+n}{b+n}, \quad (4)$$

где  $T_{m^\infty}$ ,  $a$  и  $b$  — параметры, зависящие от термодинамических функций вращения алкильных цепей как целых.

Полагая,  $\tau \sim \exp(E/RT)$  и комбинируя (3) с (4), можно получить

$$\ln(T_{1\min})^{-1} = p + nq, \quad (5)$$

где  $p$ ,  $q$  — параметры, определяемые  $T_m$ , свободной энергией активации, межпротонным расстоянием и частотой радиочастотного поля.

Из экспериментальных данных следует, что изменение  $T_m$  с ростом  $n$  от 2 до 8 незначительно (рис. 1), поэтому с хорошей степенью точности зависимостью  $p$  и  $q$  от  $n$  можно пренебречь. Тогда зависимость  $\ln(T_{1\min})$  от  $n$  будет линейной, что согласуется с представленной на рис. 3 экспериментальной кривой и, таким образом, подтверждает сделанные предположения относительно механизма данной формы теплового движения. Однако необходимым условием применимости модели жесткого стержня для описания движения таких цепей является условие ее разумной свернутой конформации, ибо для вращения этих цепей при *транс*-конформации требуется очень большой свободный объем.

Значительная асимметрия минимума  $T_1$  ( $\delta \sim 0,5$ ), связанного со второй областью релаксации, может быть объяснена на основе развитых в [11] представлений о заторможенном вращении (путем перескоков) атомных групп около оси симметрии.

При  $T \sim 273^\circ\text{K}$  для НТФ с  $n = 2-5$  отчетливо наблюдается третья область релаксации (рис. 1). Разделение предсказывает ее наличие и при  $n = 6-8$ .  $Q^+$  для всех пластификаторов имеют значения около 6 ккал/моль.  $T_m$  с ростом  $n$  увеличивается от 267 до  $\sim 280^\circ\text{K}$ . Найденная геометрическим разделением величина  $\delta = 0,6$  качественно согласуется ( $\delta < 1$ ) с данными диэлектрических потерь для переохлажденных жидкостей [12]. Вероятно, эта релаксация обусловлена движением всей молекулы.

### Выводы

1. Предложено выражение для времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  с учетом обобщенной эмпирической функции распределения времен корреляции, данной Гаврилиаком и Негами.

2. Методом геометрического разделения показано, что экспериментальные зависимости  $T_1 = f(T)$  в интервале температур от  $\sim 100$  до  $\sim 333^\circ\text{K}$  обусловлены наличием в нитрофталатах (НТФ) трех областей ядерной спин-решеточной релаксации.

3. Предложены молекулярные механизмы, соответствующие этим областям релаксации: при низких температурах — заторможенное вращение  $\text{CH}_3$ -групп; при средних — вращение нормальных алкильных цепей НТФ как целых; при высоких — реориентация всей молекулы.

Казанский государственный университет  
Физико-технический институт  
АН СССР

Поступила в редакцию  
16 VII 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., А9, 2442, 1967.
2. Г. М. Кадиевский, М. Р. Зарипов, Материалы научной конференции КФТИ АН СССР, Казань, 1968.
3. Н. Y. Carr, E. M. Purcell, Phys. Rev., 94, 630, 1954.
4. J. Solomon, Phys. Rev., 99, 559, 1955.
5. T. M. Connor, Trans. Faraday Soc., 60, 1574, 1964.
6. S. Havriliak, S. Hegamy, Polymer, 8, 161, 1967.
7. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
8. J. E. Anderson, W. P. Schlichter, J. Phys. Chem., 69, 3099, 1965.
9. H. L. Luther, W. Weisel, Kolloid-Z., 154, 15, 1957.
10. Дж. Гофман, Г. Вильямс, Е. Пассаглиа, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, изд-во «Мир», 1968, стр. 193.
11. J. D. Hoffmann, J. Chem. Phys., 23, 1331, 1955.
12. D. W. Davidson, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 19, 1484, 1951.

---

## STUDIES OF MOTION OF ALKYL CHAINS IN PLASTICIZERS BY MEANS OF IMPULSE TECHNIQUE OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

*V. M. Lantsov, A. I. Maklakov, M. R. Zaripov,  
L. Ya. Chenborisova, G. M. Kadievskii*

### Summary

Motion of alkyl chains in nitrophenylates has been studied by determination of temperature dependence of spin-lattice relaxation ( $T_1$ ). Using the expression for  $T_1$  with due account for generalized empirical function for distribution of correlation times derived by Havriliak and Hegamy relaxation dependences have been geometrically divided on the elementary regions of relaxation. The proposed molecular mechanisms for these regions are hindered rotation of methyl groups at low temperatures, rotation of the alkyl chains at medium temperatures, reorientation of the whole molecules at high temperatures.