

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ
В ПОЛИМЕРАХ МЕТОДАМИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО
РЕЗОНАНСА И НИЗКОЧАСТОТНОЙ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*B. P. Рощупкин, Р. В. Любовский, В. В. Кочервинский,
O. C. Рощупкина*

Измерения температурной зависимости ширины линий ЯМР часто используют для определения «температуры размораживания» молекулярного движения в полимерах. Однако на основании одних таких измерений невозможно делать однозначные заключения о природе и механизме такого движения. Это проявляется, в частности, в том, что сужение линии ЯМР (или уменьшение второго момента ΔH_z^2) в одних случаях трактуется как результат вращения атомных групп полимерной цепи, а в других — как результат их колебаний около положения равновесия (см. обзор [1]). Теоретические расчеты второго момента при этом не являются однозначным критерием, так как по существу сводятся к согласованию расчетных значений ΔH_z^2 с экспериментальными путем произвольных предположений о форме движения и числе ядер, участвующих в нем. Привлечение наряду с данными ЯМР результатов исследования механической и диэлектрической релаксации позволяет более определенно судить о картине молекулярного движения в полимерах [2]. Нам представляется, что еще большей ясности в этом вопросе можно добиться, привлекая сведения о колебательных спектрах полимеров. При этом особый интерес представляет низкочастотная часть спектра ($\omega < 500 \text{ см}^{-1}$), так как соответствующие уровни колебательной энергии заметно заселены в диапазоне температур, где проводятся исследования ЯМР, механической и диэлектрической релаксации, а также используют полимерные материалы. С целью установления связей между данными методов ЯМР и низкочастотной ИК-спектроскопии в настоящей работе исследован гомологический ряд кристаллических гетероцепочных полимеров: $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})_n$ (полидиоксалан), $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ (полиэтиленоксид), $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ (политетраметиленоксид).

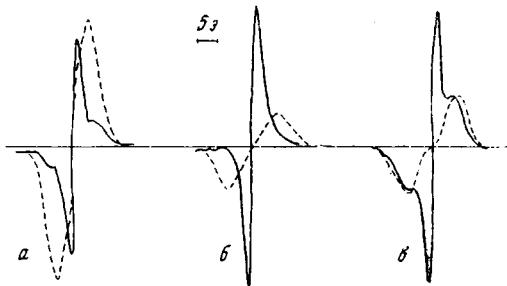


Рис. 1. Спектры ЯМР: *a* — $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})_n$; *b* — $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$; *c* — $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$; пунктир — 80° К, сплошная линия — 270° К

Методика и результаты измерений

Полимеры очищали переосаждением из подходящих растворителей и сушкой под вакуумом. Об отсутствии примесей судили по ИК-спектрам. Для проведения измерений из порошков полимеров горячим прессованием были изготовлены таблетки (для

ЯМР) и пленки (для ИКС). Спектры ЯМР регистрировали в виде первой производной от кривой поглощения протонов на частоте 17,5 МГц. Глубина модуляции составляла 1,5–2 %. За ширину линии поглощения ΔH принимали расстояние между экстремумами производной. Измерения ΔH проводили в диапазоне температур 77–330° К. Низкочастотные ИК-спектры поглощения полимеров в интервале 60–500 см⁻¹ получены на спектрофотометре HITASHI FIS-1.

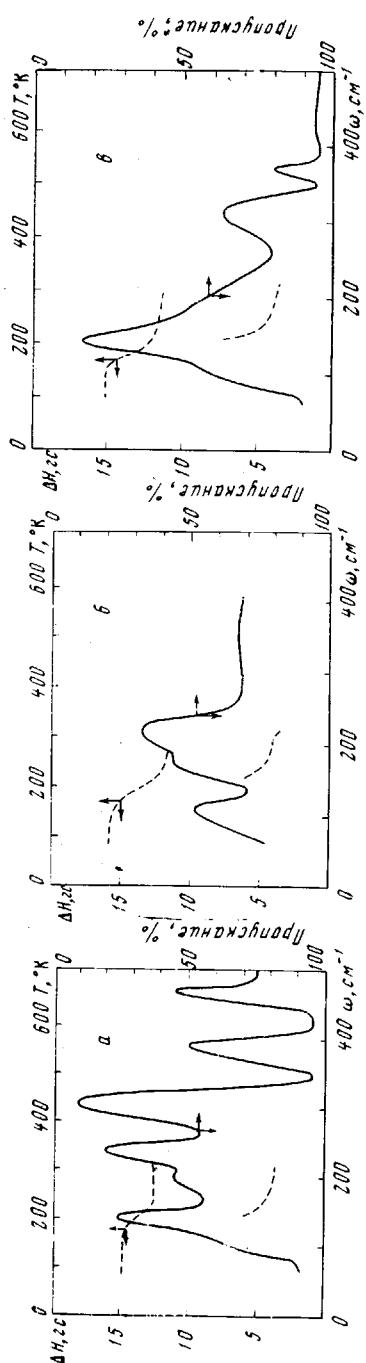


Рис. 2. ИК-спектры поглощения (сплошные линии) и температурные зависимости ширин линий ЯМР (пунктир) для исследованных полимеров: (а) $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$; (б) $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3)_n$; (в) $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3)_n$.

В спектре ЯМР все исследованные полимеры до ~200° К имеют одну широкую линию поглощения (рис. 1). При дальнейшем повышении температуры на ее фоне появляется узкая компонента. Интенсивность узкой компоненты сильно растет с температурой при одновременном уменьшении интенсивности широкой линии. В полидискалане и политетраметиленоксиде широкая линия проявляется вплоть до плавления полимеров, тогда как в полиэтиленоксиде она практически исчезает при температуре, намного меньшей $T_{\text{пл}}$ (при ~270° К).

На рис. 2 представлены зависимости ширины линий ЯМР от температуры $\Delta H(T)$ для исследованных полимеров. Из этих данных известным способом [3] вычислены частоты корреляции v_c и построены зависимости $\ln v_c - (10^3 / T)$ (рис. 3). Прямолинейность этих зависимостей ниже и выше точек излома указывает на выполнение для обоих участков соотношения $v_c = v_0 \exp(-E / RT)$ и позволяет оценить эффективные энергии активации молекулярного движения E и величину предэкспонент v_0 . Положение излома на оси температур соответствует появлению узкой линии и, следовательно, температуре стеклования T_c . Поэтому низкотемпературная часть зависимости $\ln v_c - (10^3 / T)$, построенная по данным для широкой компоненты, характеризует молекулярное движение ниже T_c , а высокотемпературная часть, построенная по данным для узкой компоненты, — выше T_c .

В таблице для исследованных полимеров приведены следующие данные: 1) средневязкостный молекулярный вес M_v ; 2) степень кристалличности λ , определенная нами рентгенографическим методом в работе [4]; 3) температуры плавления $T_{\text{пл}}$; 4) температуры стеклования T_c , оцененные по появлению узких линий

в спектрах ЯМР; 5) энергии активации молекулярного движения выше (E_α) и ниже (E_β) температуры стеклования; 6) значения соответствующих предэкспоненциальных множителей $v_{0\alpha}$ и $v_{0\beta}$; 7) частоты колебательных спектров ω_a «актуальные» для зависимостей $\Delta H(T)$ и 8) значения $\exp(-\omega_a / kT_c)$, определяющие заселенность соответствующих уровней энергии при температурах стеклования.

Полные низкочастотные ИК-спектры исследованных полимеров приведены на рис. 2. Для удобства сопоставления данных колебательной спектроскопии с данными ЯМР, на этих рисунках шкала частот ω совмещена со шкалой температур T с помощью соотношения $\omega = kT$, где k — постоянная Больцмана.

Обсуждение результатов

Существенный вывод, вытекающий из полученных данных, заключается в том, что во всех полимерах имеются частоты колебательного спектра ω_a , соответствующие области температур *, в которой появляется узкая линия и происходит сильное уменьшение ширины обеих компонент спектра ЯМР. Как видно из рис. 2, наиболее актуальными для температурной зависимости ширины линий ЯМР являются самые низкочастотные колебания спектров полимерных молекул. Очевидно, при этих колебаниях масштабы эволюции локальных магнитных полей и их усреднение на протонах групп $-\text{CH}_2-$ велики, а при других — относительно малы. По-видимому, ниже температуры стеклования тепловые колебания с низкими частотами ω_a являются доминирующей формой движения и в кристаллических и в аморфных областях и ответственны за сужение широкой линии ЯМР **. Иными словами, зависимость $\Delta H(T)$ этой линии отражает увеличение заселенности $a = \exp(-\omega_a/kT)$ соответствующих уровней колебательной энергии с ростом температуры.

Дальнейшее повышение температуры и связанное с этим увеличение амплитуд колебаний приводит к началу поворотно-изомерных переходов атомных групп в аморфных областях (сегментальное движение). По-видимому, два условия, отличающие аморфные области от кристаллических, делают возможными такие переходы: произвольные фазовые соотношения колебаний соседних групп и более рыхлая упаковка полимерных цепей. При поворотно-изомерных переходах усреднение локальных магнитных полей на протонах групп $-\text{CH}_2-$ резко возрастает, и в спектре ЯМР появляется узкая линия, характеризующая протоны, участвующие в таких движениях. При этом для всех исследованных полимеров значения

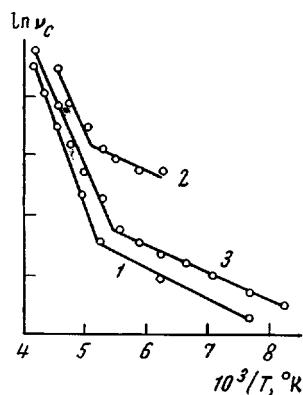


Рис. 3. Зависимости $\ln \nu_0 - 10^3/T$: 1 — $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$; 2 — $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$; 3 — $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$

Свойства исследованных полимеров

Полимер	M_v	$\lambda, \%$	$T_{pl}, ^\circ\text{C}$	$T_c, ^\circ\text{K}$	Энергия активации, ккал/моль		Предэкспонент, ν_0	$\omega_a, \text{см}^{-1}$	$\exp(-\omega_a/kT_c)$	
					E_α	E_β				
$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})_n$	24000	75	70	210	5,6	1,1	10^{10}	$7,9 \cdot 10^4$	142	0,4
$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$	20000	65	60	220	4,5	0,9	$2,5 \cdot 10^9$	$2,6 \cdot 10^5$	105	0,5
$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$	26000	60	40	210	4,5	0,8	$1,6 \cdot 10^9$	$7,2 \cdot 10^4$	145	0,35

* Под соответствием понимается выполнение условия $\omega_a \approx kT$.

** В работе [5] показано, что колебания 105 и 165 см^{-1} в $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ являются крутильными колебаниями скелета полимерной цепи. По-видимому, колебания 142 см^{-1} в $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})_n$ и 145 см^{-1} в $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ также принадлежат к этому типу. Более высокочастотные колебания в спектрах этих полимеров, вероятно, как и в полиэтиленоксиде [5], обусловлены деформационными колебаниями валентных углов скелета.

$\exp(-\omega_a / kT_c)$, характеризующие заселенность колебательных уровней ω_a при температурах стеклования, близки. Из последнего столбца таблицы видно, что «размораживание» сегментального движения полимерных цепей наступает при заселенностях уровней низкочастотных колебаний $\approx 0,4$.

В ряду исследованных полимеров $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})_n$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ наблюдается тенденция к уменьшению энергии активации молекулярного движения E_β и E_α , определенных методом ЯМР (см. таблицу) *. Однако различия в E_β и E_α невелики. Это хорошо согласуется с близостью частот ω_a колебательных спектров исследованных полимеров, определяющих в основном тепловое движение атомных групп полимерных цепей.

Выводы

Исследование низкочастотных колебательных спектров и температурной зависимости ширины линий ЯМР в кристаллических полимерах $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})_n$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ и $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ показывает, что основной формой теплового молекулярного движения в них ниже T_c являются колебания атомных групп около положения равновесия с частотами $\omega_a \approx 150 \text{ cm}^{-1}$. Размораживание сегментальных движений в аморфных областях происходит при температурах T_c , когда фактор $\exp(-\omega_a / kT)$, определяющий заселенность соответствующих уровней энергии, достигает значений $\approx 0,4$.

Филиал Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. У. Слихтер, Физика полимеров, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 171.
2. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, изд-во «Химия», 1966.
3. G. Wilson, G. Rake, J. Polymer Sci., 10, 503, 1953.
4. В. В. Кочервинский, В. П. Рощупкин, Г. Е. Голубков, В. А. Талыков, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., A10, 2335, 1968.
5. H. Tadokoro, Y. Chatani, T. Yoshihara, S. Tahara, S. Murahashi, Makromolek. Chem., 73, 109, 1964.

STUDIES OF MOLECULAR MOTION IN POLYMERS BY MEANS OF NMR AND LOW FREQUENCY INFRARED SPECTROSCOPY

V. P. Roshchupkin, R. B. Lubovskii, V. V. Kochervinskii,
O. S. Roshchupkina

Summary

Low frequency infrared spectra ($60-500 \text{ cm}^{-1}$) and temperature dependence of NMR spectra ($80-300^\circ\text{K}$) have been studied in homologous series of crystalline polymers $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})_n$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ and $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$. All vibration spectra have bands with frequency (ω_a) corresponding to the temperature region ($\omega_a \approx kT$) where narrow line and strong decrease of the line width occur in NMR-spectra. It has been inferred that the main form of thermal motion below T_g is the vibration of atomic groups with frequency $\omega_a \approx 150 \text{ cm}^{-1}$. Liberation of segmental motion in amorphous regions takes place at T_g when the factor $\exp(-\omega_a / kT)$ determining of the corresponding energy levels approaches value 0,4.

* Для движения ниже T_c в этих полимерах аналогичный результат получен также из исследования диэлектрической релаксации [4].