

системах и условиях влияние шероховатости поверхности подавляется влиянием химической природы поверхности, а реологические процессы не влияют существенно на адгезионную прочность.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
3 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Iuengar, D. E. Erickson, J. Appl. Polymer Sci., 11, 2311, 1967.
2. С. М. Ягнятинская, Л. Я. Капунова, Н. Л. Гаретовская, С. С. Воюцкий, Каучук и резина, 1968, № 11, 25.
3. С. М. Ягнятинская, Л. Я. Капунова, Н. Л. Гаретовская, С. С. Воюцкий, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, 12, 1126, 1969.
4. А. Г. Шварц, Г. М. Ронкин. Пластики и синтетические смолы в резиновых смесях, серия «Производство шин, резинотехнических и асбестотехнических изделий», ЦНИИТЭнефтехим, 1968.
5. Г. С. Уитби, Синтетический каучук, Госхимиздат, 1957.

УДК 541.64:543.422.23

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДЕ

Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, А. Г. Коновалов,
М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова

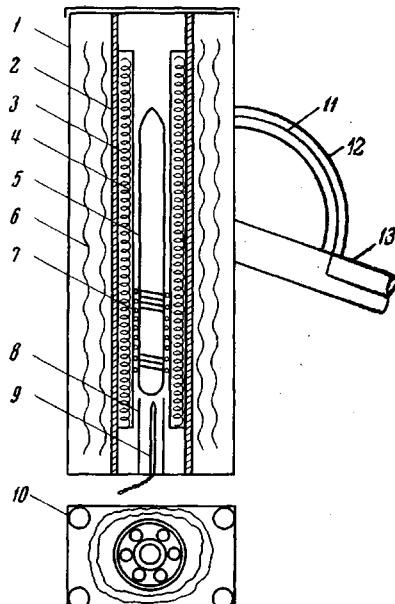
Среди новых термостойких полимеров важное место принадлежит полиимидаам, обладающим целым комплексом уникальных свойств [1, 2]. С целью обнаружения температурных областей протекания релаксационных процессов и сопоставления данных о молекуларной подвижности с высокими прочностными показателями полиимидов рядом методов, в основном динамическим механическим и диэлектрическим [2], исследовали молекулярное движение в этих циклоценных полимерах. Задачей данной работы является изучение полипиромеллитимида методом ЯМР широких линий.

Экспериментальная часть

Объектами изучения были: 1) образцы пленки полиамидокислоты (ПАК) на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диамино-

Рис. 1. Датчик к спектрометру для съемки спектров ЯМР при высокой температуре:

1 — медный корпус 170 × 60 × 38 мм, 2 — кварцевая труба диаметром 28/24 мм, 3 — кварцевые трубы диаметром 6/5 мм, 4 — никромовая нагревательная спираль, 5 — кварцевая ампула с образом диаметром 9 мм, 6 — асBESTовая теплоизоляция, 7 — высокочастотная катушка, 8 — витков платиновой проволоки диаметром 1 мм, 9 — подставка из кварца, 9 — термопара хромель-копель, 10 — медные трубы для охлаждающей воды, 11 — вывод высокочастотной катушки, 12 — экран, 13 — коаксиальная подводка к автодинному генератору



дифенилоксида, отформованные из раствора в диметилформамиде (ДМФА); 2) образцы пленки полипиромеллитимида (ППИ) марки ПМ; 3) образцы в виде таблеток из порошка ППИ, прошедшего термообработку при 320° в течение 12 час.

Спектры ЯМР широких линий снимали на спектрометре ЦЛА [3] в интервале температур от -196 до 500°. Для снятия спектров при температурах выше 200° нами был сконструирован и изготовлен специальный высокотемпературный датчик.

Основные требования, предъявляемые к датчику: температура до 700° и отсутствие больших градиентов температуры по длине образца. Датчик помещается в зазор (40 м.м) между полюсами магнита и при работе не должен нагревать полюсные наконечники. Для получения удовлетворительного отношения сигнал:шум должна сохраняться высокая добротность высокочастотной катушки и большой коэффициент заполнения. При нагреве не должна существенно нарушаться однородность магнитного поля.

Конструкция, практически удовлетворяющая этим противоречивым требованиям, изображена на рис. 1. Образец в кварцевой ампуле 5 вставляется в высокочастотную катушку 7 из платиновой проволоки. Нагревательный элемент представляет собой кварцевую трубу 2. К внутренней поверхности трубы припаено шесть тонкостенных кварцевых трубок 3, в которых проходят никромовые спирали 4. Асбестовая теплоизоляция 6 отделяет нагревательный элемент от медного корпуса 1, охлаждаемого водой, проходящей через медные трубы 10. Нижний конец высокочастотной катушки присоединен к корпусу, верхний — изолирован бусами и экранирован и через медную трубку 13 соединен с автодинным генератором. Температура образца изменяется термопарой 9. Никромовые спирали нагреваются постоянным током от выпрямителя ВСА-5, работающего в буферном режиме с батареей из десяти аккумуляторов КН-100. При напряжении 15 в и токе 20 а температура 700° достигается за 30 мин. и затем изменяется не больше, чем на 5 град/час. Включение тока нагрева практически не влияет на отношение сигнал:шум и на однородность поля в образце.

Результаты и их обсуждение

Спектры ЯМР широких линий всех изученных образцов ППИ были двухкомпонентными. Широкая компонента у всех образцов имела вблизи комнатной температуры одиваковую ширину $\delta H \approx 4$ Гц, типичную для протонов бензольного кольца, и принадлежала протонам ППИ. Узкая компонента, ширина которой определялась аппаратурными факторами, сильно различалась по интенсивности у образцов ППИ, приготовленных в различных условиях.

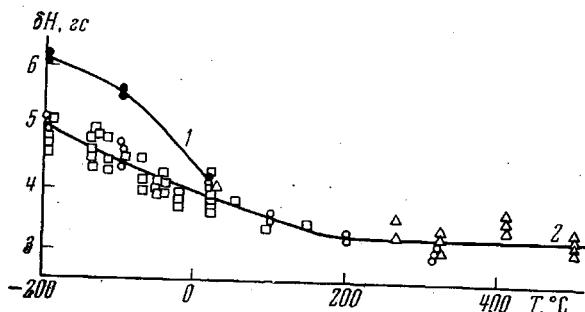


Рис. 2. Зависимость ширины линии ЯМР δH от температуры:

1 — пленка полiamидокислоты; 2 — полипиромеллитимид (разные образцы)

Для того чтобы идентифицировать низкомолекулярные соединения, дающие узкую компоненту в спектре ЯМР ППИ, был проделан следующий опыт. Образец пленки ПАК, отформованной из раствора в ДМФА, прогревали в ампуле при 100°, а отгоняющиеся при этом низкомолекулярные продукты собирали в отростке, охлаждаемом жидким азотом.

Узкая компонента в спектре ЯМР широких линий прогретой пленки ПАК была примерно на порядок меньше, чем в исходной. Спектр ЯМР высокого разрешения отгона содержал интенсивный пик протонов воды с химическим сдвигом $4,2\delta$ и пики протонов ДМФА [4]: формильный proton дает сигнал при 8δ , а протоны N-метильных групп — дублетный сигнал при 3δ . По соотношению площадей сигналов протонов воды и ДМФА было оценено их относительное содержание в отгоне. Мольное от-

ношение $\text{H}_2\text{O} : (\text{CH}_3)_2\text{NC}\text{H} \approx 10 : 1$. Аналогичный вывод о составе отгона был сделан по его масс-спектру.

Мы сняли также спектры ЯМР высокого разрешения растворов пленок ППИ и ПАК в концентрированной серной кислоте. В спектре ПАК имеется интенсивный дублет N-метильных протонов ДМФА, а в спектре ППИ интенсивность этого дублета значительно меньше.

Таким образом, из полученных данных очевидно, что узкая компонента линии ЯМР пленки ППИ принадлежит протонам ДМФА, из которого формовалась пленка ПАК, и воды, образующейся при циклизации ПАК. В дальнейшем речь будет идти только о широкой компоненте спектра ЯМР, принадлежащей протонам самого ППИ.

Ширина линии ЯМР ППИ δH плавно спадает от 5 гс при -196° до 3,3 — 3,4 гс при 100° и далее вплоть до 500° практически не изменяется (рис. 2). Постепенный спад вызван, по-видимому, размораживанием колебаний бензольных колец, подобно тому как это наблюдалось, например, для полиарилатов [5]. Недавно появились работы японских авторов [6, 7], которые также измерили температурную зависимость для образца ППИ в интервале от -196 до 200° и обнаружили сужение линии при температурах от -115 до -65° . Это сужение они объясняют вращательными колебаниями вокруг эфирных связей.

Абсолютные значения δH , приведенные в работах [6, 7], превышают измеренные нами примерно в 2,5 раза. Такое большое расхождение нельзя объяснить ничем, кроме экспериментальной ошибки в [6, 7].

На рис. 2 показано также изменение δH для образца ПАК. В интервале температур от -196° до комнатной ширина линии у ПАК больше, чем у ППИ, что связано, по-видимому, с более сильным межмолекулярным взаимодействием в ПАК.

Экспериментальное значение второго момента линии ЯМР ΔH_2^2 при -196° для ППИ составляет $7,4 \pm 1,4 \text{ гс}^2$. Теоретическая оценка второго момента требует знания положения всех протонов в кристаллической решетке ППИ и в настоящее время невозможна. Мы оценили внутримолекулярный вклад во второй момент ΔH_{2v}^2 для ППИ. По данным рентгеноструктурного анализа [8] установлено, что полимерная цепь в ППИ имеет конформацию плоского зигзага с поворотом цепи по связи $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Если принять длину связи $\text{C}-\text{C}$ в бензольном кольце равной 1,40 Å, длину связи $\text{C}-\text{H}$ — 1,08 Å, углы — 120° , то ΔH_{2v}^2 получается равным $1,4 \text{ гс}^2$. Разница между экспериментальным значением ΔH_2^2 и внутримолекулярным вкладом во второй момент составляет, следовательно, около 6 гс^2 и должна быть приписана межмолекулярному вкладу во второй момент. Такое значение межмолекулярного вклада типично для полимеров с ароматическими циклами в цепи. Существенное преобладание межмолекулярного (обычно почти изотропного) вклада во второй момент над внутримолекулярным в ППИ объясняет, по-видимому, отсутствие анизотропии в угловой зависимости ΔH_2^2 растянутой пленки ППИ.

Выводы

1. Сконструирован и изготовлен датчик для снятия спектров ЯМР при температурах до 700° .
2. Измерена температурная зависимость ширины и второго момента линии ЯМР полипиромеллитимида в интервале от -196 до 500° . Обнаружено сужение линии в области низких температур, приписанное колебаниям бензольных колец в цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Власова, А. Г. Чернова, Пласт. массы, 1967, № 10, 16.
 2. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. Н. Рудаков, Полиими-
ды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
 3. А. Н. Любимов, А. Ф. Вареник, И. Я. Слоним, Заводск. лаб., 28, 991, 1962.
 4. N. S. Bhacca, L. F. Johnson, J. N. Shoolery, Varian NMR spectra catalog,
v. I, Palo Alto, 1962.
 5. Г. Г. Пименов, Диссертация, 1968.
 6. K. Shibayama, T. Tanaka, Repts Progr. Polymer. Phys. Japan, 11, 291, 1968.
 7. K. Shibayama, T. Tanaka, Mitsubishi denki giho, 42, 1544, 1968.
 8. Л. Г. Казарян, Е. Г. Лурье, Л. А. Игонин, Высокомолек. соед., Б11, 779,
1969.
-