

УДК 539.(107+19) : 541.64

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ
ПОДВИЖНОСТИ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ, ВНЕДРЕННЫХ
В ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ**

Т. И. Борисова, В. Н. Чирков, В. А. Шевелев

Изучение форм молекулярного движения малых молекул, введенных в блочный полимер, представляет интерес с точки зрения уяснения механизмов молекулярно-кинетических свойств пластифицированных полимерных систем. Движение малой молекулы в полимерной матрице, параметры которого зависят и от состояния среды, может служить индикатором происходящих в полимере фазовых и релаксационных переходов (кристаллизация, стеклование и т. п.) [1, 2].

С внутренней подвижностью молекулы пластификатора связана способность последнего к изменению собственных конформаций, что должно оказывать влияние на качество пластификации. Методы диффузии и сорбции, дающие представление о законах движения в полимере малой молекулы как целого, оставляют вне наблюдений ее внутреннюю подвижность. В этом смысле более перспективными представляются методы ядерного магнитного резонанса и диэлектрический метод, так как с их помощью можно изучить подвижность отдельных атомных группировок, входящих в состав рассматриваемой молекулы.

Цель данного исследования — установление форм молекулярного движения малой молекулы в неполярном полимере методом релаксации дипольной поляризации и ЯМР.

Объектом изучения была избрана образующая раствор система полистирол (ПС) — анизол. Выбор анизола связан с существованием двух форм теплового движения — вращения метоксильных групп и движения всей молекулы, установленных в анизоле [3—8]. ПС весьма удобен в качестве матрицы, так как, будучи хорошо очищен от загрязняющих примесей, при температурах от температуры стеклования T_c до 47° К не обнаруживает заметных областей дипольных потерь [9, 10] или спин-решеточной релаксации [11].

Методика эксперимента

Диэлектрические исследования (измерения диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора потерь ϵ'') были выполнены при частотах 0,4—200 Гц в интервале температур — 180—20° с помощью мостовой схемы. Использована двухэлектродная ячейка с прижимной системой хромированных электродов. Время спин-решеточной релаксации T_1 измерено методом «спинового эха» на импульсном спектрометре ЯМР при частоте 18,6 МГц при —180—160°.

ПС эмульсионной полимеризации был дважды переосажден из бензольного раствора этиловым спиртом и высущен при 70° / 10^{-2} мм до постоянного веса. Часть образцов ПС была подвергнута высушиванию при 140° / 10^{-4} мм. Это обеспечивало отсутствие примесных протоносодержащих групп, которые могли бы повлиять на результат измерений T_1 . В рассматриваемом интервале температур и частот уровень тангенса угла диэлектрических потерь данных образцов ПС не превышал 10^{-4} .

Для приготовления образцов системы ПС — анизол с содержанием последнего не более 50 вес.% порошкообразную навеску ПС помещали в эксикатор, где при

комнатной температуре хранили открытый сосуд с анизолом (ч.д.а.). Навеска ПС, поглощая пары анизола, увеличивала свой вес до заданного, после чего ее выдерживали в закрытом бюксе в течение 3—7 суток для достижения гомогенного распределения компонентов системы. Затем, для диэлектрических измерений путем прессования приготавливали пленки толщиной 100—200 мк и диаметром 40 мм, на поверхность которых припрессовывали алюминиевую фольгу.

Образцы с содержанием более 50 вес.% анизола готовили перемешиванием соответствующих навесок анизола и ПС с последующей выдержкой в течение 3—5 суток для взаимного растворения компонентов и гомогенизации образца.

Толщину образцов с большим содержанием анизола задавали с помощью кольцевых тефлоновых прокладок между электродами той же ячейки для диэлектрических измерений.

Образцы для измерений T_g помещали в плотно закрытые пирексовые ампулы.

Определение содержания анизола в системе производили до электрических измерений по изменению веса ПС в процессе поглощения паров анизола и после проведения измерений — по сопоставлению веса образца и веса его части, оставшейся после растворения и выпаривания растворителя и анизола. Изменение весовой концентрации анизола в ходе электрических измерений при содержании анизола в образце до 20% не превышало 1—2%, а при содержании анизола 50—70% доходило до 5—7%.

Диэлектрические и ЯМР-измерения были выполнены при температурах, ниже температуры замерзания анизола (-37°). Кристаллизация анизола могла быть легко зафиксирована в ходе диэлектрических и ЯМР-измерений как резкое уменьшение электрической емкости образца или падение величины T_g . Оказалось, что при содержании в ПС до 70 вес.% анизола его кристаллизация вплоть до самых низких температур измерений не происходит, раствор не теряет своей гомогенности, оставаясь аморфным.

При наличии в системе более 70 вес.% анизола частичное вымораживание последнего наступает при температуре намного ниже температуры кристаллизации чистой жидкости. В дальнейшем, в экспериментальной части и при обсуждении результатов будут рассматриваться только гомогенные системы, где полимер препятствует образованию кристаллической фазы.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости ϵ' и ϵ'' системы ПС — анизол при содержании последнего от 7,5 до 70 вес.%. Температурные зависимости ϵ'' данной системы указывают на существование трех процессов релаксации дипольной поляризации, интенсивность которых и температурно-частотные координаты зависят от соотношения компонентов.

Со стороны высоких температур (кривые 3—6) наблюдается область ϵ''_{\max} дипольно-сегментальных потерь системы, которая связана с началом сегментального движения молекул ПС (соответствующие области ϵ''_{\max} кривых 1 и 2 не показаны на рисунке, так как лежат при температурах выше 20°).

Увеличение содержания анизола понижает температуру T_{\max} , соответствующую ϵ''_{\max} по закону, близкому к линейной зависимости от объемного содержания анизола. Дисперсия диэлектрической проницаемости в данной области дипольной релаксации очень невелика и практически в ходе кривой $\epsilon' = \phi(T)$ не обнаруживается. Здесь, по-видимому, отчасти проявляется влияние на электрическую емкость изменения геометрических размеров образца, которое наступает при температуре, близкой к T_c (образец не подвергался специальному отжигу при повышенных температурах).

При -80 — -120° имеет место вторая область ϵ''_{\max} , высота которой резко возрастает с увеличением содержания анизола в образце. Концентрация анизола определяет и величину приращения ϵ' в данной области температур. Положение ϵ''_{\max} по температуре (при постоянной частоте) также зависит от состава рассматриваемой системы.

Со стороны низких температур (-180 — -120°) в ходе $\epsilon'' = \phi(T)$ и $\epsilon' = \phi(T)$ наблюдается третий процесс релаксации дипольной поляризации системы ПС — анизол. При введении до 28 вес.% анизола величина ϵ''_{\max} в данной области потерь растет, а затем при дальнейшей добавке анизола остается примерно неизменной. Область ϵ''_{\max} частично совмещена по температуре со среднетемпературным процессом и наиболее отчетли-

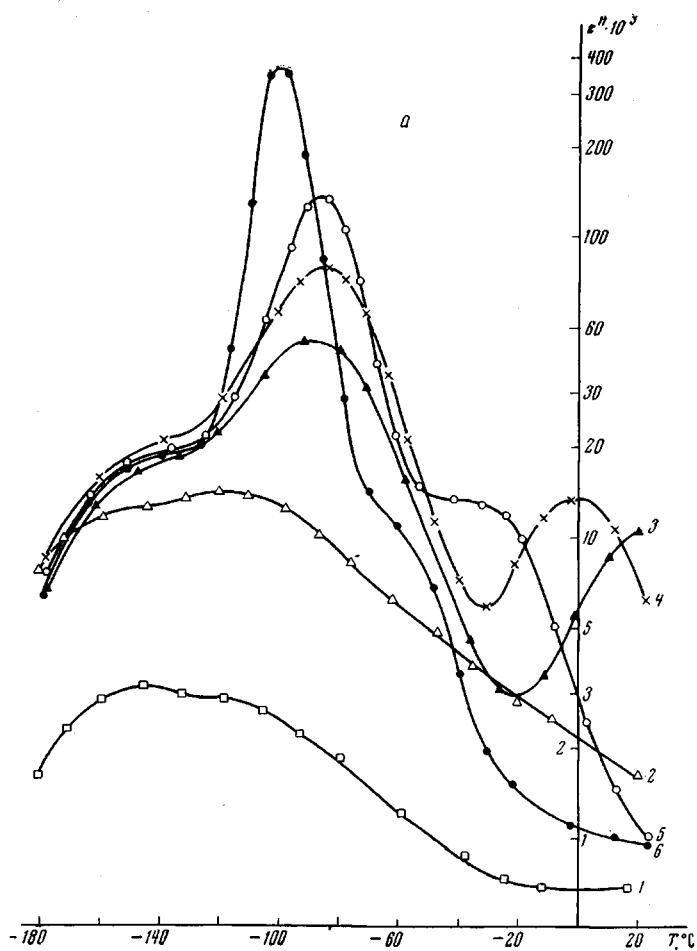
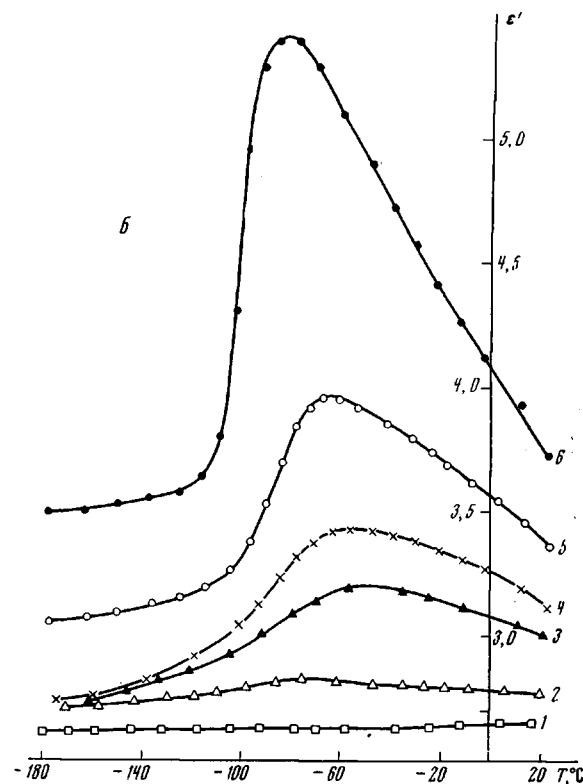


Рис. 1. Температурные зависимости ϵ'' (а) и ϵ' (б) системы ПС — анизол при содержании анизола 7,5 (1); 14 (2); 28 (3); 35 (4); 49 (5) и 70 вес.% (6); частота 20 кгц



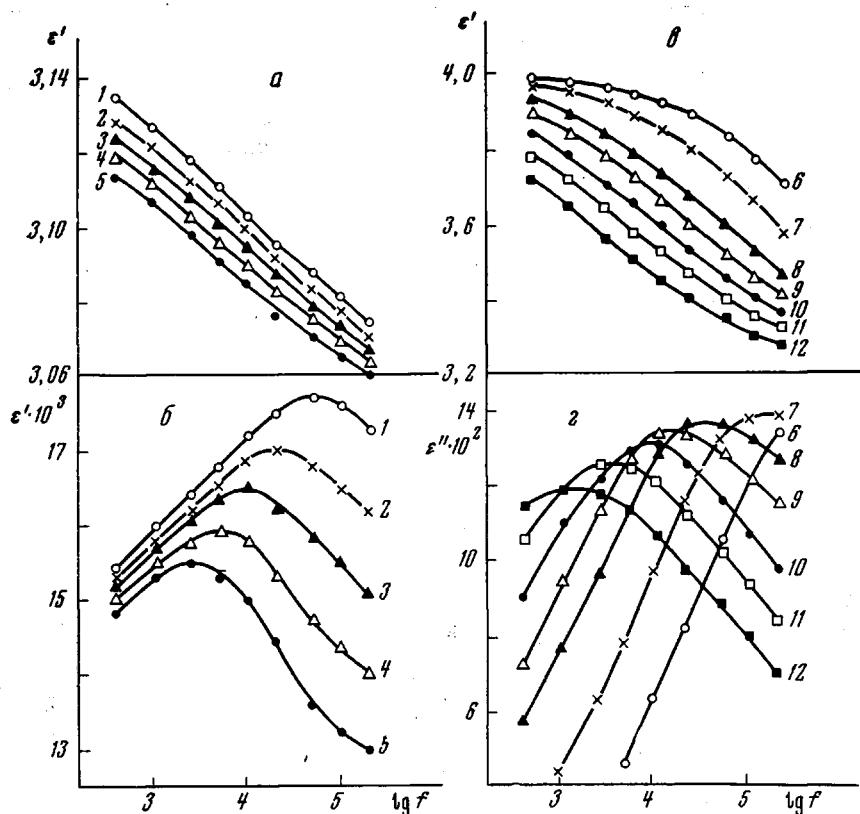


Рис. 2. Частотные зависимости ϵ' (а, в) и ϵ'' (б, г) системы ПС — анизол (содержание анизола 49 вес. %) в области низкотемпературного (а, б) и среднетемпературного (в, г) процессов релаксации дипольной поляризации при -150 (1); $-152,5$ (2); -155 (3); $-157,5$ (4); -160 (5); -75 (6); -80 (7); -85 (8); $-87,5$ (9); -90 (10); $-92,5$ (11) и -95° (12)

во видна для образцов с меньшим содержанием анизола. При малых количествах анизола в системе ϵ''_{\max} низкотемпературной области потерь превышает таковую для среднетемпературной области. Увеличение содержания анизола приводит к обратному соотношению значений ϵ''_{\max} : в области средних температур фактор потерь оказывается значительно выше низкотемпературного. С повышением частоты степень слияния среднетемпературной и низкотемпературной областей ϵ''_{\max} возрастает, и при частоте 200 Мгц оба процесса в температурном ходе ϵ'' практически неразделимы.

Зависимости $\epsilon' = \varphi(T)$ областей средне- и низкотемпературной дисперсий отличаются наклоном, который определяется вкладом данного процесса в дипольную поляризацию системы.

На рис. 2 в качестве примера представлены частотные зависимости ϵ' и ϵ'' в области низко- и среднетемпературного процессов релаксации дипольной поляризации системы с 49 вес. % анизола. Образцы с другим соотношением компонентов имеют качественно те же закономерности кривых $\epsilon' = \varphi(\lg f)$ и $\epsilon'' = \varphi(\lg f)$, где f — частота. Из частотных зависимостей ϵ'' следует, что величины ϵ''_{\max} средне- и низкотемпературной областей дипольных потерь возрастают с повышением температуры, причем более интенсивный рост ϵ''_{\max} наблюдается для низкотемпературного процесса.

Так как параметры диэлектрической релаксации в области средне- и низкотемпературного процессов существенно определяются количеством введенного в систему анизола, соответствующие им механизмы релаксации можно связать с молекулярно-кинетическими свойствами молекул анизола.

Анизол и его растворы в неполярных растворителях (в бензole, *n*-ксиоле, декалине и др.) в области сверхвысоких частот обнаруживают релаксацию дипольной поляризации, которая описывается двумя дискретными спектрами времен релаксации τ . При этом различие между наивероятными τ невелико, в пределах одного порядка. Сопоставление результатов диэлектрических исследований анизола и других производных бензола показало, что более «низкочастотный» спектр τ описывает поляризацию анизола, связанную с вращением всей молекулы. Спектр более коротких времен относится к процессам внутримолекулярного типа: его связывают с поляризацией и подвижностью метоксильных групп [3—8].

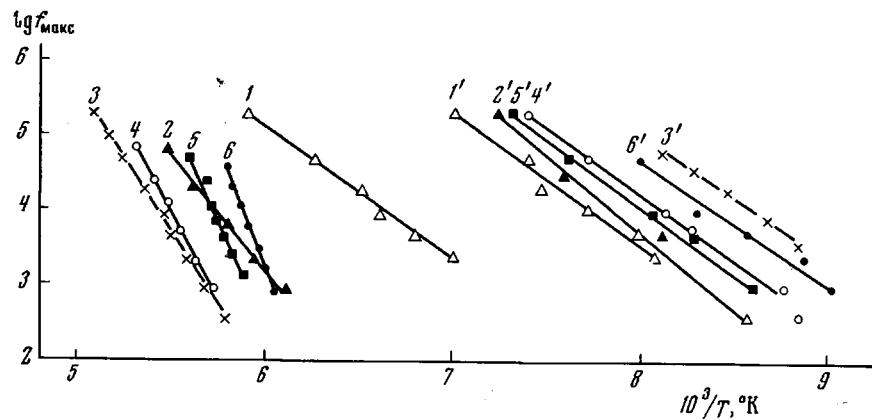


Рис. 3. Зависимость $\lg f_{\max}$ от обратной температуры в области низкотемпературного ($1'$ — $6'$) и среднетемпературного (1 — 6) процессов релаксации дипольной поляризации при содержании анизола 14 (1), 28 (2), 35 (3), 49 (4), 60 (5) и 70 вес.% (6)

Основываясь на данных о диэлектрической релаксации анизола и его растворов, процесс при -80 — -120° в системе ПС — анизол можно приписать релаксации дипольной поляризации молекулы анизола, возникающей при ее вращении как целого. Область дипольной релаксации при низких температурах (-120 — -180°), очевидно, связана с внутримолекулярной подвижностью анизола. Причиной дисперсии диэлектрической проницаемости в области ϵ''_{\max} может быть внутримолекулярное движение, которое сопровождается изменением ориентации полярных связей, т. е. изменением направления вектора дипольного момента. В данном случае, так же как и в чистой жидкости, релаксация поляризации возможна вследствие вращения (или ограниченных поворотов) группы OCH_3 , относительно связи, соединяющей ее с фенильным кольцом. В отличие от чистой жидкости и растворов в бензоле и других растворителях различие времен релаксации обоих видов поляризации анизола в стеклообразной полимерной матрице составляет два-три порядка. (Оценка τ проведена, исходя из условия $2\pi f_{\max}\tau = 1$ и экстраполируя зависимость $\lg f_{\max} = \varphi(1/T)$ (рис. 3), где f_{\max} — частота максимума ϵ'' при T , $^\circ\text{K}$.)

Для получения независимых данных о видах молекулярной подвижности анизола в полимерной матрице был привлечен анализ температурной зависимости обратной величины T_1 , протонов исследуемой системы при разном количественном соотношении компонентов (рис. 4). Так же как и при исследовании дипольной релаксации, из зависимости $1/T_1 = \varphi(T)$ следует существование трех релаксационных процессов в данной системе. Со стороны высоких температур прохождение $1/T_1$ через максимум объясняется сегментальной подвижностью молекул полимера, пластифицированного анизолом. При более низких температурах величина максимума $1/T_1$ для обеих областей (-30 — -70° и -120 — -130°) повышается с увели-

чением содержания анизола в системе. Следовательно, эти области спин-решеточной релаксации могут быть приписаны релаксации протонов анизола.

Область максимума обратного времени спин-решеточной релаксации при -30 — -70° может быть связана с движением всей молекулы анизола, а более низкотемпературная (-120 — -130°) — с внутримолекулярной подвижностью анизола. Таким образом, исследование спин-решеточной релаксации системы ПС — анизол также подтверждает существование не только сегментального движения макромолекул полимерной матрицы,

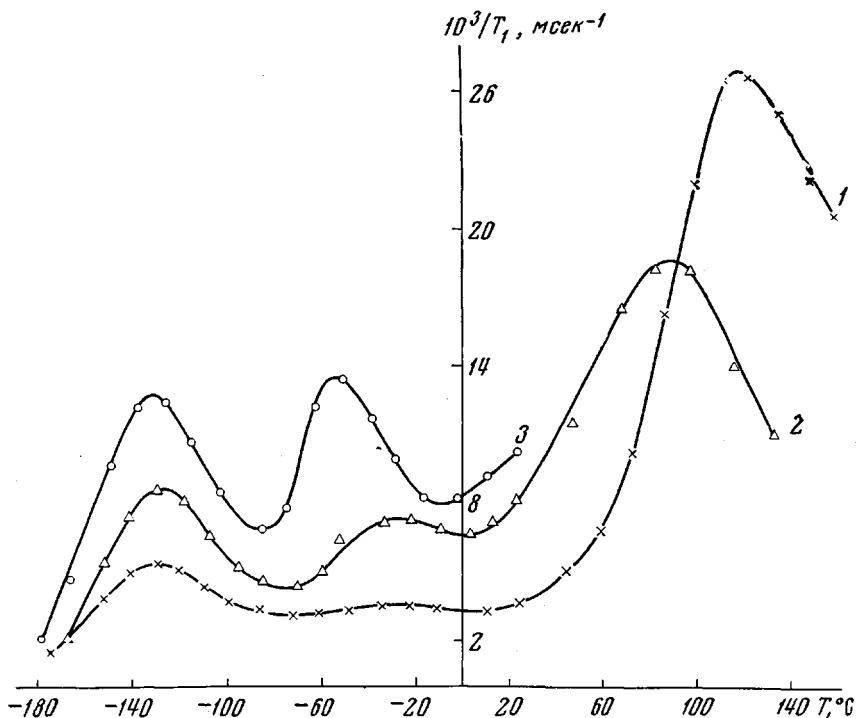


Рис. 4. Температурные зависимости обратного времени спин-решеточной релаксации системы ПС — анизол при содержании анизола 20 (1), 33,5 (2) и 51 вес.% (3)

но и сложное движение малых молекул, одна из форм которого должна быть приписана внутримолекулярной подвижности.

Активационные барьеры дипольной поляризации, связанной с движением всей молекулы анизола ($\Delta U_{\text{молек}}$) и внутримолекулярным движением полярной группы ($\Delta U_{\text{ОСН}_3}$) были рассчитаны по наклону зависимости $\lg f_{\text{макс}} = \varphi(1/T)$ (рис. 3). В исследованном интервале температур эти зависимости прямолинейны, т. е. имеют постоянный наклон и не зависящую от температуры величину энергии активации.

Содержание анизола, вес.%	28	35	49	70
$\Delta U_{\text{молек}}, \text{ ккал/моль}$	14	17	23	28
$\Delta U_{\text{ОСН}_3}, \text{ ккал/моль}$	9	8	9	8

По сравнению с активационными барьерами дипольной поляризации анизола в состоянии чистой жидкости приведенные выше значения оказываются существенно больше. Так, дипольная поляризация, обусловленная внутримолекулярным движением метоксигрупп анизола, растворенного в ПС, соответствует $\Delta U = 8$ — 9 ккал/моль, а в чистом анизоле (при 20—60°) — 2 ккал/моль [4]. Поляризация, связанная с движением всей моле-

кулы, в полимерной матрице и в чистой жидкости составляет 14 и 28 ккал/моль и 2,6 ккал/моль соответственно [2]. Если, используя линейную экстраполяцию по температуре, сопоставить значение времен релаксации рассматриваемых процессов в системе ПС — анизол и в чистом анизоле (или в растворах анизола в маловязких растворителях), легко убедиться в значительном несовпадении τ для обеих областей поляризации. τ оказываются более высокими в случае поляризации анизола, распределенного между молекулами полимера. На основании различий τ и ΔU можно заключить, что механизм релаксации дипольной поляризации молекулы анизола, находящейся в окружении себе подобных или в полимерной матрице, не одинаков.

Так как дипольно-сегментальный процесс, обусловленный сегментальным движением ПС в системе, имеет место при более высоких температурах, молекулярная и внутримолекулярная поляризация анизола развиваются в условиях застеклованных макроцепей полимерной матрицы.

Атактический стеклообразный ПС имеет фибрillлярную структуру с относительно рыхлой упаковкой цепей [12]. Поэтому молекулы анизола в процессе теплового движения могут совершать поступательные и вращательные перескоки в пределах имеющихся свободных полостей. Однако величины $\Delta U_{\text{молек}}$ и $\Delta U_{\text{осн}}$, свидетельствуют о заторможенности обоих этапов дипольной поляризации молекул анизола.

Можно предполагать усиление взаимодействий между молекулами анизола, находящегося в среде неполярного полимера ($\Delta U_{\text{молек}}$ растет с увеличением концентрации анизола). Не исключена и кооперация движения молекулы анизола с подвижностью отдельных кинетических групп макромолекул ПС (например, с вращением боковых фенильных привесков относительно их связей с главной цепью), что также имеет своим следствием увеличение значений энергии активации.

Значения $\Delta U_{\text{осн}}$, в интервале концентраций 7—70 вес. % анизола не зависят от количественного соотношения компонентов в системе. По-видимому, это связано с локализацией кинетической единицы в объеме малого радиуса.

По частотным зависимостям ϵ' и ϵ'' среднетемпературной области поляризации анизола в ПС были построены круговые диаграммы $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$. По форме они соответствуют типу Коула и Коула [13]. Параметр распределения времен релаксации β составляет 0,6—0,7, что говорит о широком распределении значений τ .

Выводы

1. Исследование релаксации дипольной поляризации концентрированных растворов неполярного полимера в полярном растворителе показало возможность изучения форм молекулярной подвижности малых молекул, заключенных в полимерную матрицу.

2. На примере системы полистирол — анизол методом диэлектрической и спин-решеточной релаксации установлено, что одной из форм теплового движения анизола в полимерной матрице является движение всей молекулы. Анализ энергии активации и времен релаксации дипольной поляризации свидетельствует о заторможенности такого движения, причем значительно большей, чем в чистой жидкости. Спектр времен релаксации дипольной поляризации, связанной с движением всей молекулы анизола, характеризуется широким распределением.

3. Диэлектрический и ЯМР методы обнаруживают внутримолекулярные формы ограниченной подвижности молекулы анизола, возникающие вследствие существования в молекуле внутренних степеней свободы.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Davies, A. Edwards, Trans. Faraday Soc., **63**, 2163, 1967.
 2. K. Kanamaru, M. Sugiura, Kolloid-Z., **178**, 1, 1961.
 3. W. E. Vaughan, S. B. W. Roeder, T. Provder, J. Chem. Phys., **39**, 701, 1963.
 4. S. K. Garg, C. P. Smyth, J. Chem. Phys., **46**, 373, 1967.
 5. E. Z. Grubb, C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 4873, 1961.
 6. E. Forest, C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 3474, 1964.
 7. D. B. Farmer, A. Holt, S. Walker, J. Chem. Phys., **44**, 4116, 1966.
 8. D. B. Farmer, S. Walker, Canad. J. Chem., **47**, 4645, 1969.
 9. R. D. McCammon, R. G. Sabo, R. N. Work, J. Polymer Sci., **7**, A-2, 1721, 1969.
 10. Б. И. Сажин, Т. П. Орлова, А. М. Лобанов, Высокомолек. соед., **A10**, 1921, 1968.
 11. В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., **A13**, 2316, 1971.
 12. В. А. Каргин, Успехи химии, **35**, 1006, 1966.
 13. R. H. Cole, K. H. Cole, J. Chem. Phys., **9**, 341, 1941.
-

STUDY OF THE MOLECULAR AND INTRAMOLECULAR MOBILITY OF SMALL MOLECULES INCORPORATED INTO THE POLYMER MATRIX

T. I. Borisova, V. N. Chirkov, V. A. Shevelev

Summary

The dipole polarization of the system of mutually soluble components polystyrene-anisole has been studied in the temperature range 20 — 180°. Three temperature regions have been detected in which the loss factor values pass through a maximum. The measurements of the spin-lattice relaxation time have revealed three maximum regions in the temperature dependence of the reciprocal spin-lattice relaxation time value. The high-temperature relaxation processes are attributed to segmental motion of polystyrene molecules. The medium- and low-temperature processes are explained by the motion of anisole molecules as a whole and its intramolecular mobility. The polymer matrix inhibits the two processes of anisole relaxation.
