

## ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В РАСТЯНУТОМ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ ПО ДАННЫМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

*Е. А. Егоров, В. В. Жиженков*

В работах [1—3] методом ЯМР изучено влияние приложенного напряжения  $\sigma$  на молекулярную подвижность в ориентированных ливейных полимерах. Для целого ряда материалов влияние  $\sigma$  принципиально одинаково: интенсивность молекулярного движения обратима и тем значительно меньше уменьшается, чем сильнее был растянут образец. Это связывали с уменьшением кинетической гибкости полимерных цепей в аморфных областях из-за уменьшения набора их возможных конформаций [4, 5]. Торможение молекулярного движения как выше, так и ниже температуры стеклования всегда приводило к увеличению средней квадратичной ширины (второго момента,  $\overline{\Delta H^2}$ ) ЯМР-спектров. При достаточно же низких температурах, когда полимерные цепи становились жесткими, ЯМР-спектры при растяжении не трансформировались. Не влияла внешняя нагрузка и на спектры жесткоцепных полимеров (целлюлоза и ее производные). Таким образом,  $\overline{\Delta H^2}$  либо увеличивался в напряженном состоянии, что свидетельствовало о торможении молекулярного движения, либо не изменялся.

Нами обнаружено необычное влияние растяжения на ЯМР-спектры ориентированных волокон изотактического полипропилена (ПП). Как видно из рис. 1, в области температур от  $-30$  до  $50^\circ$   $\overline{\Delta H^2}$  уменьшается в напряженном состоянии. (Для повышения точности  $\overline{\Delta H^2}$  вычисляли по спектрам, записанным в первообразной форме [6].) При температурах ниже  $-30^\circ$  и выше  $50^\circ$  влияние растяжения было таким же, как и для других полимеров: вблизи  $50^\circ$  имела место инверсия и при более высоких температурах  $\overline{\Delta H^2}$  возрастал при растяжении (за счет уменьшения доли узкой компоненты). Известно, что спектры ориентированного ПП имеют сложное строение. Наряду с широкой и узкой компонентами в них может присутствовать промежуточная компонента [7]. На рис. 2 показано изменение формы спектров при растяжении ПП при фиксированной температуре. В спектре ненагруженного образца четко различались все три компонента. По мере растяжения промежуточная компонента сужалась и сливалась с узкой. Именно за счет сужения промежуточной компоненты происходило уменьшение  $\overline{\Delta H^2}$  спектров в напряженном состоянии. Приведенные на рис. 1 и 2 данные относятся к растяжению образцов перпендикулярно магнитному полю спектрометра. Кроме того, при комнатной температуре были зарегистрированы спектры образцов, растянутых под различными углами к магнитному полю (направление растяжения совпадало с осью ориентации волокон). Во всех случаях в результате растяжения промежуточная компонента обратимо сужалась. Следовательно, уменьшение  $\overline{\Delta H^2}$  нельзя объяснить усилением анизотропии

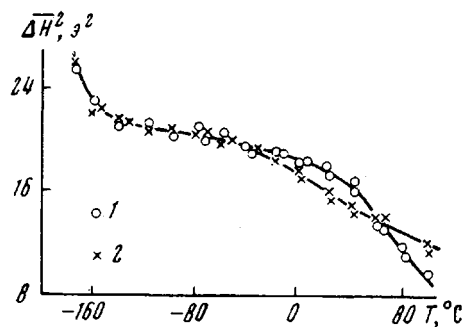


Рис. 1. Температурная зависимость  $\overline{\Delta H^2}$  ЯМР-спектров ПП (ориентированные волокна) исходного (1) и растянутого внешней силой на 20% (2)

магнитного диполь-дипольного взаимодействия. Уменьшение  $\Delta H^2$  свидетельствует об усилении молекулярного движения в растянутом ПП в области температур  $-30-50^\circ$ . Увеличение молекулярной подвижности при растяжении происходит не во всем объеме полимера, а только в тех областях, которые ответственны за промежуточную компоненту. Согласно [7], эта компонента возникает в спектре в процессе ориентационной вытяжки (спектры неориентированного ПП состоят только из широкой и узкой компонент). По-видимому, она связана с сильно распрямленными отрезками макромолекул в аморфных областях, кинетическая гибкость которых ограничена, но все же выше, чем в кристаллах. Тот факт, что при отжиге промежуточная компонента исчезает, а узкая возрастает, подтверждает это

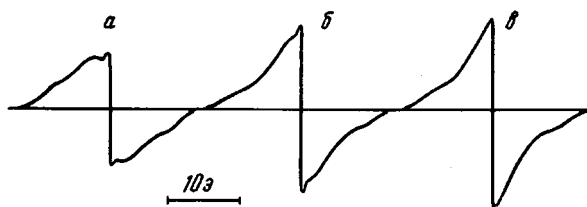


Рис. 2. Изменение формы ЯМР-спектров ПП в напряженном состоянии при  $30^\circ$  ( $\sigma$ ,  $\text{кг/мм}^2$ ; деформация  $\epsilon$ , %),  $\sigma = 0$ ,  $\epsilon = 0$  (а),  $\sigma = 6,0$ ,  $\epsilon = 5,0$  (б) и  $\sigma = 17,0$ ,  $\epsilon = 16,5$  (в)

предположение. Таким образом, для ПП влияние на молекулярную подвижность ориентационной вытяжки и упругого растяжения прямо противоположно: в результате ориентационной вытяжки уменьшается подвижность какой-то доли цепей в аморфных областях, а при упругом растяжении ориентированного полимера подвижность тех же цепей увеличивается. Причем, это не связано с изменением условий вращения боковых радикалов, так как вращение метильных групп вызывает сужение спектра вблизи  $-160^\circ$  (рис. 1) и при более высоких температурах практически не влияет на спектр [8]. Следовательно, при механических воздействиях изменяется подвижность звеньев основных цепей, т. е. увеличивается кинетическая гибкость цепей в аморфных областях.

Особенностью изотактического ПП по сравнению с полимерами, для которых наблюдалось только ослабление молекулярного движения при растяжении, является спиральное строение его макромолекул [9]. Но только устойчивой спиральной конформацией нельзя объяснить усиления внутреннего движения в растянутом ПП. Специальные опыты с полиоксиметиленом, у которого цепи также образуют спирали [9], показали, что молекулярная подвижность в этом полимере в напряженном состоянии может только ослабевать. По-видимому, необычное (обратное) влияние механической нагрузки на подвижность цепей ПП связано как с их спиральным строением, так и с наличием боковых радикалов, которые создают стерические препятствия согласованному движению звеньев из-за перекрытия ван-дер-ваальсовых радиусов. При упругом деформировании спиралей внешней силой должно происходить взаимное удаление метильных групп, что может привести к понижению барьеров поворотной изомеризации. Этот эффект можно оценить качественно. Минимальное расстояние, на котором должны проходить друг относительно друга центры метильных групп при поворотно-изомерных переходах, не превышает 2,5 Å. Высоту потенциального барьера  $U$ , обусловленного перекрытием ван-дер-ваальсовых радиусов, можно вычислить по формуле [9]

$$U(r) = \frac{2,39 \cdot 10^4}{r^{7,37}} \text{ ккал/моль}; U(2,5) = 27,8 \text{ ккал/моль}$$

( $r$  — расстояние между центрами метильных групп в А). Если за счет деформации спиралей расстояние между метильными группами увеличится на несколько процентов, то это может привести к заметному понижению энергетических барьеров, а, значит, и к понижению температуры, при которой поворотнo-изомерные переходы начинают происходить с заметной скоростью. Так, деформация всего в 3% снизит  $U$  в 1,2 раза (до 23,5 ккал/моль). Наряду с энергетическими изменениями в полимерных цепях при растяжении должны происходить и энтропийные, связанные в первую очередь с набором возможных конформаций отрезков цепей. Изменение молекулярной подвижности следует рассматривать как результат наложения, по крайней мере, этих двух процессов. Для большинства полимеров наблюдали только торможение молекулярного движения в результате уменьшения числа конформаций при растяжении. На примере изотактического ПП благодаря особенностям его строения удалось доказать принципиальную возможность обратного эффекта.

Границы области температур, в пределах которой происходит усиление молекулярного движения (уменьшение  $\Delta H^{\ddagger}$ ) в нагруженном ПП, определяются, очевидно, следующими причинами. При низких температурах энергии теплового движения недостаточно, чтобы вызвать движение отрезков макромолекул даже при пониженных энергетических барьерах. При повышенных температурах поворотнo-изомерные переходы становятся возможными уже без помощи внешней силы. В ЯМР-спектрах ненагруженных образцов ПП выше 50° промежуточная компонента исчезает, переходя в узкую. При большом перекрытии ван-дер-ваальсовых радиусов начало сегментального движения может в свою очередь способствовать понижению барьеров внутреннего вращения [10]. По-видимому, в этих условиях (при динамическом нарушении спиральной структуры цепей в аморфных областях) механизм понижения барьеров внутреннего вращения под действием растягивающей внешней силы перестает быть эффективным. Доминирующее влияние на молекулярную подвижность начинает оказывать обеднение конформационного набора цепей при растяжении. Поэтому при повышенных температурах сегментальное движение в ПП, как и в большинстве полимеров, тормозится в напряженном состоянии.

### Выводы

1. Методом ЯМР обнаружено увеличение кинетической гибкости полимерных цепей в ориентированном изотактическом полипропилене (ПП) в напряженном (растянутом) состоянии. Для большинства полимеров в этих условиях ранее наблюдали только торможение молекулярного движения.

2. Выдвинуто предположение, что усиление молекулярного движения в ПП связано с понижением энергии активации поворотнo-изомерных переходов при растяжении спиральных макромолекул в результате уменьшения перекрытий ван-дер-ваальсовых радиусов боковых метильных групп.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
5 X 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, Е. А. Егоров, Докл. АН СССР, 152, 1155, 1963.
2. P. E. McMahon, J. Polymer Sci., 4, A-2, 501, 1966.
3. Е. А. Егоров, В. В. Жиженков, Физика твердого тела, 8, 3583, 1966.
4. А. И. Губанов, Механика полимеров, 1966, 143.
5. Е. А. Егоров, В. В. Жиженков, Высокомолек. соед., А10, 451, 1968.
6. Э. Е. Томашевский, Е. А. Егоров, А. Я. Савостин, Приборы и техника эксперимента, 1966, № 3, 156.
7. D. Hundman, G. F. Origlio, J. Polymer Sci., 39, 556, 1959.
8. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, изд-во «Химия», 1966.
9. Т. И. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964.
10. Ф. П. Григорьева, Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., А11, 962, 1969.