

УДК 541.64:543.422.23

ДИПОЛЬНАЯ И ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
НОРМАЛЬНЫХ ГОМОЛОГОВ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛЬНЫХ
ПОЛИМЕРОВ

Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. А. Шевелев,
Н. А. Платов, В. П. Шибаев

Для первых представителей полимеров нормальных гомологических рядов алкилакрилатов (ПА), алкилметакрилатов (ПМА) и сложных алкилвинильных эфиров (ПВЭ) установлено наличие существенного влияния химического строения мономерного звена на температурно-частотные характеристики механической, диэлектрической и ядерной магнитной релаксации [1–5]. Такое влияние наблюдается в процессах, связанных и с сегментальной и с локальными формами движения макромолекулы.

В кристаллизующихся гомологах тех же рядов наблюдаемые процессы дипольной и ядерной магнитной релаксации полимеров с одинаково длинными боковыми цепочками близки по своим температурно-частотным координатам и зависят скорее от типа кристаллического порядка в боковых цепях, чем от химического строения монозвена [6].

Для полимергомологов с кристаллизующимися в блочном состоянии боковыми цепями характерно наличие ориентационного порядка в расположении боковых цепей макромолекул в растворе, что вызывает уменьшение термодинамической гибкости макроцепи. Согласно результатам гидродинамических и оптических исследований, тенденция к повышению скелетной жесткости молекул, которая выражается в удлинении сегмента Куна, наблюдается и для промежуточных представителей рядов [7], которые в блочном состоянии еще не способны к кристаллизации, но в ряде случаев проявляют способность к слоевой упаковке [8].

Данная работа посвящена изучению молекулярной подвижности промежуточных полимергомологов рядов ПА, ПМА и ПВЭ с целью исследования условий появления упорядоченности в расположении боковых пришвостков молекул в связи с ростом номера гомолога и с различиями химической структуры между названными рядами.

Экспериментальная часть

Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации T_1 и температурно-частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ были изучены для полимеров гептилакрилата (ПА-7), децилакрилата (ПА-10), гексилметакрилата (ПМА-6), октилметакрилата (ПМА-8), винилкарилата (ПВЭ-7) и винилкаприлата (ПВЭ-9). Цифра в обозначении указывает число углеродных атомов в алкильной части боковой цепи. Кроме того, были исследованы температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации одного из нормальных поли- α -олефинов-полидецена-1 (ПД-8).

Методика получения мономеров и полимеров описана ранее [9]. Все полимеры подвергали переосаждению из растворов с последующей вакуумной сушкой при 10^{-4} мм.

Диэлектрические измерения выполнены при частотах от 0,4 до 200 кГц при -180 – 200° и использовании мостовых схем. Все измерения проведены в условиях вакуума (10^{-2} мм). Образцы полимеров для диэлектрических измерений готовили прессованием при температуре выше T_c ; электродами служили прижимные диски из хромированной латуни.

Времена спин-решеточной релаксации были измерены на импульсном спектрометре при частоте протонного резонанса 18,6 МГц с использованием последовательности импульсов 180 и 90° при -180 — 180 °. Образцы для ЯМР помещали в герметичные пирексовые ампулы.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости обратной величины времени спин-решеточной релаксации протонов от температуры для всех указанных выше полимеров.

Метод спин-решеточной релаксации позволяет наблюдать три частично перекрывающиеся области релаксации, где $1/T_1$ проходит через максимальное значение. Из сопоставления с данными по спин-решеточной релаксации первых гомологов исследуемых рядов [4, 5] можно заключ-

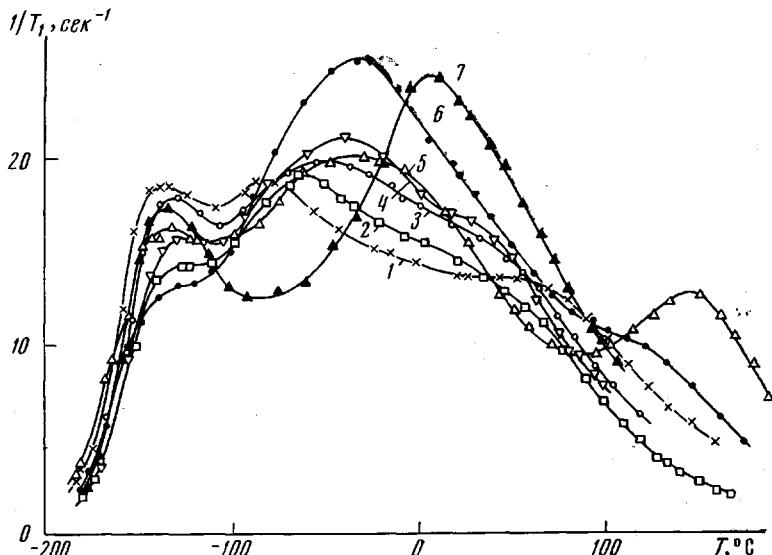


Рис. 1. Температурные зависимости обратного времени спин-решеточной релаксации для ПВЭ-7 (1), ПВЭ-9 (2), ПА-7 (3), ПА-10 (4), ПМА-6 (5), ПМА-10 (6) и ПД-8 (7)

чить, что область $(1/T_1)_{\max}$, наблюдаемая при -130 — -140 °, обусловлена вращением конечных метильных групп боковых алкильных цепей. Величина $(1/T_1)_{\max}$ этой области пропорциональна относительному числу протонов, приходящихся на метильные группы, и уменьшается при увеличении длины алкильного участка боковой цепи, а также при введении метильной группы в α -положение. Наименьшая интенсивность этой области в ПМА-10, а наибольшая — в ПВЭ-7 и ПА-7.

Вторая область $(1/T_1)_{\max}$, наблюдаемая при температурах ниже 0°, но выше -100 °, обусловлена переориентацией алкильных боковых цепей как целого, что также следует из сопоставления с ПА-3, ПВЭ-3, ПМА-3 и некоторыми их производными [4]. Положение и интенсивность рассматриваемой области $(1/T_1)_{\max}$ зависят от длины алкильной боковой цепи. Чем длиннее боковая цепь, тем к более высоким температурам сдвигнута соответствующая ей область релаксации. Эти результаты демонстрируют увеличение взаимодействия между боковыми цепями при их удлинении. Однако уже в ПА-10 и ПМА-10 температурное положение этих областей соответствует их расположению в кристаллизующихся представителях данных рядов ПА-16 и ПМА-16.

Величина $(1/T_1)_{\max}$ для рассматриваемых областей релаксации определяется относительным числом содержащихся в них протонов. Большая интенсивность средней области в представителях ряда ПМА обусловлена

вкладом в величину $(1/T_1)_{\max}$ от протонов группы $\alpha\text{-CH}_3$, для которых максимум $1/T_1$ достигается в том же интервале температур [4, 5].

Из исследованных нами полимеров к кристаллизации способен лишь ПА-10 [8], и хотя область релаксации, связанная с переориентацией боковых цепей, наблюдается выше температуры его плавления ($T_{\text{пл}} = -53 - -55^\circ$), представляет интерес сопоставление ее температурного положения

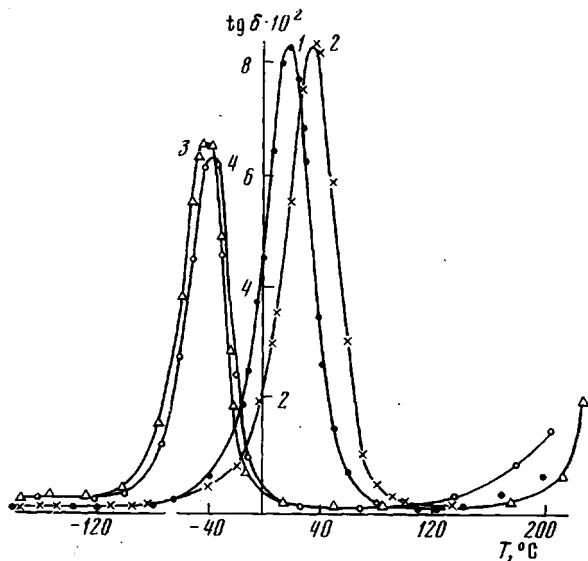


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для ПМА-8 (1), ПМА-6 (2), ПА-10 (3) и ПА-7 (4) (частота 1 кгц)

с положением аналогичной области $(1/T_1)_{\max}$ в частично кристаллическом поли- α -олефине – полидецене-1. Как видно из рис. 1, область релаксации, обусловленная движением боковой алкильной группы, в ПД-8 не проявляется отдельно от более высокотемпературной области $(1/T_1)_{\max}$, связанной с сегментальной подвижностью, и, судя по форме области максимума, совмещена с ней. Эта совмещенная область релаксации лежит при более высоких температурах, чем рассматриваемые области $(1/T_1)_{\max}$ в аморфных и кристаллизующихся (ПА-16, ПМА-16, ПВЭ-17) гомологах исследуемых рядов. Указанный факт позволяет считать, что боковые алкильные цепи в поли- α -олефине более заторможены, по-видимому, благодаря отсутствию в боковой цепи связи С–О, играющей роль «шарнира». Последнее обстоятельство, как указывалось в [6], приводит к ромбической упаковке боковых цепей в поли- α -олефинах, характерной для парaffинов, по сравнению с гексагональной упаковкой боковых алкильных цепей в кристаллизующихся представителях ПА, ПМА и ПВЭ.

Рассмотрим, наконец, область релаксации, наблюдавшую выше 0° , и в значительной мере перекрывающуюся с соседней областью $(1/T_1)_{\max}$. Эта область релаксации может быть связана с сегментальной подвижностью основной цепи. В исследованных аморфных полимерах она расположена, как правило, на $80 - 90^\circ$ выше соответствующих температур стеклования и смешается в сторону низких температур при удлинении боковой цепи. Как показано ранее [5], в кристаллизующихся высших гомологах, таких как ПА-16, ПВЭ-17, максимум $1/T_1$, обусловленный сегментальной подвижностью, в кристаллическом состоянии не наблюдается, т. е. кристаллизация по боковым цепям препятствует реализации сегментальной подвижности при температурах ниже $T_{\text{пл}}$. Выше $T_{\text{пл}}$ времена корреляции сегментального движения меньше тех, которые удовлетворяют условию

максимума $1/T_1(2\pi f_{\max} \tau_k = 0,61)$, где f_{\max} — частота резонанса. Лишь для ПМА-16, как и для всех полимергомологов этого ряда, благодаря стерическому влиянию группы $\alpha\text{-CH}_3$, условие максимума $1/T_1$ выполняется выше $T_{\text{пл}}$, равной 22° . Это и позволяет наблюдать для ПМА-16 плохо разрешенную область релаксации, связанную с сегментальной подвижностью, которая более четко проявляется в более низких гомологах этого ряда, особенно в ПМА-6. Из-за значительного перекрывания областей релаксации энергию активации для переориентации боковых алкильных цепей и сегментов основной цепи оценить из данных ЯМР не удается.

На рис. 2 в качестве примера приведены температурные зависимости $\text{tg } \delta$ полимеров ПМА-6, ПМА-8, ПА-7 и ПА-10. Аналогичные кривые образцов ПВЭ-7 и ПВЭ-9 имеют качественно те же закономерности, отличаясь лишь высотой и температурным положением области максимума $\text{tg } \delta$.

Все изученные полимеры при $-180\text{--}200^\circ$ в данном диапазоне частот обнаруживают одну область релаксации дипольной поляризации. Температурные координаты f_{\max} — частоты максимума $\text{tg } \delta$ этой области — приведены на рис. 3 в виде кривых $\lg f_{\max} = \varphi(1/T)$.

Сравнение температуры $\text{tg } \delta_{\max}$ с имеющимися в литературе данными по T_c рассматриваемых полимеров [10, 11] позволяет связать наблюдаемую область $\text{tg } \delta_{\max}$ с переходом полимеров в высокоэластическое состояние и отнести ее к дипольно-сегментальной поляризации. Релаксация дипольно-групповой поляризации ПА и ПВЭ, времена которой уменьшаются с увеличением номера гомолога [3], для ПА-7, ПА-10, ПВЭ-7 и ПВЭ-9 должны иметь место при температурах ниже -180° . В ряду ПМА, в гомологах выше третьего, области $\text{tg } \delta_{\max}$ дипольно-групповых и дипольно-сегментальных потерь совмещены по частоте и температуре, но величина $\text{tg } \delta_{\max}$ дипольно-групповых потерь резко уменьшается по мере нарастания номера гомолога. Поэтому можно считать, что наблюдаемая нами для данных представителей полимерных рядов область $\lg f_{\max}$ обусловлена релаксацией поляризации всецело дипольно-сегментального типа и определяется кинетическими свойствами основной цепи.

Это подтверждается близостью температур стеклования полимеров изучаемых здесь рядов, найденных дилатометрически [10—12], и экстраполяцией зависимостей $\lg f_{\max} = \varphi(1/T)$ дипольно-сегментального процесса (рис. 4) к частоте 1 Гц.

На рис. 4 приведены значения T_c полимеров, определенные дилатометрически, а также расчетным путем, используя метод, изложенный в

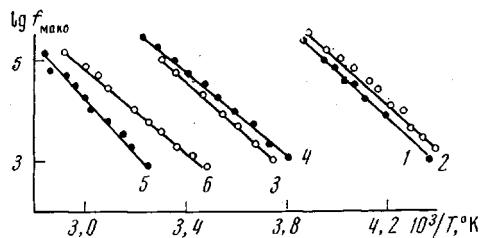


Рис. 3. Зависимости $\lg f_{\max}$ для ПА-7 (1), ПА-10 (2), ПВЭ-7 (3), ПВЭ-9 (4), ПМА-6 (5) и ПМА-8 (6)

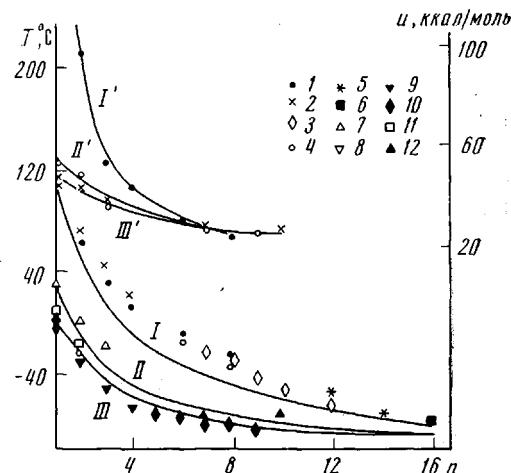


Рис. 4. Зависимости T_c (I—III) и U (I' — III') от n в боковой цепи для ПМА (I, I'), ПВЭ (II, II') и ПА (III, III').

Точки взяты из работ: 1, 6 — [10]; 2 — [2]; 3, 10 — [8]; 4, 8, 9 — данная работа; 5 — [12]; 7, 11 — [3] и 12 — [13]. Кривые I—III — расчет T_c по [11]

[11], в зависимости от числа углеродных атомов n в боковой цепи макромолекул ПА, ПМА и ПВЭ. Как следует из рисунка, расчетный метод дает значения, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными для ПА и несколько хуже — для представителей ПВЭ и ПМА. Однако для каждого из рядов результаты расчета правильно описывают закономерности изменения T_c с возрастанием n . Закономерности изменения $T_c = \phi(n)$ аналогичны приведенным на этом же рисунке зависимости температуры максимума обратного времени спин-решеточной релаксации. С помощью расчета мы можем оценить значения T_c высших гомологов рядов, которые в блочном состоянии всегда являются высокозакристаллизованными, что исключает возможность определения T_c непосредственно из экспериментальных данных.

На этом же рисунке представлены зависимости энергии активации дипольной поляризации исследуемых полимергомологов U , возникающей вследствие появления сегментальной формы подвижности макромолекул. Для полимеров метилакрилата, метилметакрилата и винилацетата ($n = 1$) различие в U и T_c (а следовательно, и различие времен релаксации дипольно-сегментальной поляризации при одной и той же температуре) весьма значительно. С возрастанием номера гомолога эти различия сглаживаются, так что величины U становятся неразличимыми, начиная с $n = 7$, а T_c близки при $n > 12$. Отсюда следует, что в виниловых полимерах с достаточно длинными линейными боковыми цепями кинетические характеристики главной цепи, с которыми связаны энергия активации и времена релаксации дипольно-сегментальной поляризации, определяются взаимодействиями боковых привесков.

В закристаллизованном состоянии в ПА-16, ПМА-16 и ПВЭ-17 наблюдалась области дипольной и ядерной магнитной релаксации, температурно-частотные координаты которой также не зависели от принадлежности полимера к тому или иному ряду [6]. Сопоставление температур максимума $\text{tg } \delta$ в этих областях с T_c , оцененной расчетным путем для того же полимера в аморфном состоянии, свидетельствует о несоответствии механизма релаксации дипольной поляризации в кристаллическом образце механизму дипольно-сегментального типа. Следовательно, из диэлектрических измерений, так же как и согласно приведенным выше данным ЯМР, в кристаллических ПА-16, ПМА-16 и ПВЭ-17 сегментальная форма движения при температурах ниже $T_{\text{пл}}$ не реализуется.

При $n \geq 4$ при изучении гидродинамических и оптических свойств изолированных макромолекул рассматриваемых рядов наблюдается возрастание числа монозвеньев в сегменте Куна [7], т. е. удлинение алифатической части боковой цепи понижает термодинамическую гибкость основной макропропици. Этот факт можно сопоставить с изменением наклона зависимостей T_c и U при $n \geq 4-6$, которое соответствует замедлению роста кинетической гибкости макромолекул при удлинении боковой цепи. На кинетическую гибкость основной цепи оказывает влияние усиление взаимодействий между боковыми привесками, что приводит к появлению ориентационной упорядоченности, а при $n > 10-12$ — к кристаллизации полимеров за счет боковых ответвлений.

Выводы

1. Из данных по спин-решеточной релаксации протонов в нормальных гомологах полимеров алкилакрилатов, алкилметакрилатов и сложных алкилвиниловых эфиров следует, что удлинение алкильных боковых цепей приводит к увеличению взаимодействия между ними, приводящего к уменьшению их подвижности.

2. Замедление роста кинетической гибкости основной цепи при увеличении числа углеродных атомов в боковой цепи ($n \geq 4-6$), которое выражается в уменьшении наклона зависимости температуры стеклования

T_c и температуры, соответствующей максимальному значению времени спин-решеточной релаксации T_{\max} от n , может быть связано с взаимодействием между боковыми цепями.

3. Анализ закономерностей изменения энергии активации дипольно-сегментального процесса и T_c , найденной из диэлектрических и дилатометрических измерений, а также расчетным путем, показал, что по мере удлинения боковой цепи различия в кинетической гибкости полимергомологов, относящихся к различным рядам, нивелируются.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
25 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. E. A. Whoff, D. W. Robinson, A. H. Willbourn, *J. Polymer Sci.*, **18**, 161, 1955.
2. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, *Ж. техн. физики*, **28**, 137, 1958.
3. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, *Высокомолек. соед.*, **4**, 1071, 1962.
4. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелёв, *Высокомолек. соед.*, **8**, 1542, 1966.
5. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелёв, *Высокомолек. соед.*, **A9**, 2442, 1967.
6. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. А. Шевелёв, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, *Высокомолек. соед.*, **A13**, 2332, 1971.
7. В. Н. Цветков, *Высокомолек. соед.*, **A11**, 132, 1969.
8. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, *Высокомолек. соед.*, **A13**, 410, 1971.
9. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Карагин, *Высокомолек. соед.*, **A10**, 216, 1968.
10. S. S. Rogers, L. Mandelkern, *J. Phys. Chem.*, **61**, 985, 1957.
11. H. G. Weyland, P. Y. Hoftyzer, D. W. Van Krevelen, *Polymer*, **11**, 79, 1970.
12. J. Lali, G. S. Trick, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 4559, 1964.
13. R. H. Wiley, G. M. Brauer, *J. Polymer Sci.*, **3**, 647, 1948.

DIPOLE AND NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION OF NORMAL HOMOLOGS OF SOME VINYL POLYMERS

*T. I. Borisova, L. L. Burshtein, V. A. Shevelev,
N. A. Platé, V. P. Shibaev*

Summary

A study has been made of the spin-lattice and dielectric relaxation of intermediate (6–10 carbon atoms in the side chain) polymer-homologs of normal alkyl acrylates, alkyl methacrylates and vinyl esters. The effect of the increased length of the alkyl part of the side chain on the mobility of the side chains themselves and the kinetic flexibility of the main chain have been examined. The increase in the length of the side chains leads to greater interaction between them, resulting in a decrease in their mobility. Simultaneously the increase of the kinetic flexibility of the main chain slows down and the differences in the kinetic flexibility of the polymer-homologs belonging to different series are smoothed out.