

УДК 541.64 : 539.107 : 543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ НЕКОТОРЫХ
ОЛИГОМЕРНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ЯМР

*В. Ф. Чуваев, И. В. Потапова, Л. А. Сухарева,
Г. Н. Ященко, М. Р. Киселев*

Проведен анализ молекулярного движения в некоторых олигомерных системах методом ЯМР. Показано, что структура и гибкость олигомерного блока обусловливают подвижность отдельных групп и системы в целом. Положение и интенсивность максимума на температурной кривой коэффициента теплопроводности, связанного с образованием пространственной сетки из ассоциированных молекул олигомера, зависят от подвижности молекул, образующих ассоциаты. Закономерности в изменении линий ЯМР отдельных групп в зависимости от температуры свидетельствуют о различном механизме структурообразования в олигомерных системах.

При исследовании процесса полимеризации олигоэфиракрилатов было высказано предположение о возможности возникновения ассоциатов в олигомерных системах с регулярным расположением активных групп и влиянии их на механизм образования пространственной сетки [1].

Цель данной работы — исследование влияния структуры олигомерного блока на механизм образования ассоциатов путем сопоставления данных о молекулярной подвижности каркасных и концевых групп блока в зависимости от температуры, полученных методом ЯМР на протонах H^1 , с температурной зависимостью коэффициента теплопроводности олигомеров и характером их структуры.

Объектами исследования служили олигокарбонатметакрилаты [2] с регулярным расположением активных групп, отличающиеся длиной и гибкостью олигомерного блока: бис-(метакрилоксистиленкарбонат)этиленгликоля (ОКЭМ) и бис-(метакрилоксистиленкарбонат)дизтиленгликоля (ОКДМ).

Спектры ЯМР высокого разрешения в области температур $-20 - +20^\circ$ записывали на спектрометре РЯ-2303 с протонным стабилизатором. Рабочая частота для ядер H^1 составляла 60 $M\gamma$. В области более низких температур спектры записывали на спектрометре для широких линий с рабочей частотой 22 $M\gamma$. Образец в ампуле диаметром 5 mm помещали в терmostатированный датчик.

Температурную зависимость коэффициента теплопроводности λ в области $+20 - -180^\circ$ исследовали методом адиабатической оболочки в условиях квазистационарного режима [3].

Из рис. 1 видно, что для олигомеров наблюдается немонотонное изменение коэффициента теплопроводности, обнаруживающего экстремум, положение и интенсивность которого зависят от структуры и гибкости олигомерного блока.

Экстремальное изменение λ обусловлено спецификой структурных превращений, связанный с образованием сетки из ассоциированных молекул олигомера в результате возникновения водородных связей между метиленовыми группами олигомерных молекул [4].

При исследовании ассоциатов в олигомерных системах путем снятия рефлексов со скола мгновенно замороженных от 20 до -180° олигомеров было обнаружено, что морфология их существенно зависит от гибкости

олигомерного блока (рис. 2). Для олигомера ОКЭМ с жесткими блоками характерны ассоциаты пачечного типа, образованные, по-видимому, в результате параллельной укладки молекул (рис. 2, а). Для олигомера ОКДМ с гибкими блоками наблюдаются глобулярные структуры, возникновение которых связано со сворачиванием пучков молекул (рис. 2, б). Морфология и размер этих структурных элементов сохраняются при быстрой полимеризации олигомеров путем их нагревания от 20 до 90° в присутствии инициатора и ускорителя полимеризации (рис. 2, в, г).

Для изучения механизма структурообразования в олигомерных системах исследовали молекулярную подвижность основных групп, входящих

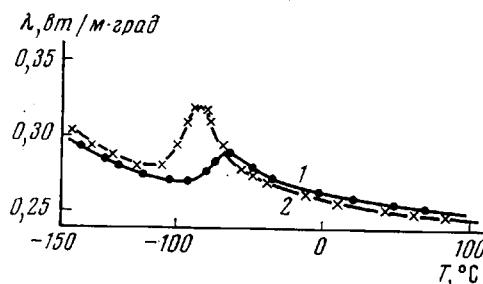


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности для ОКЭМ (1) и ОКДМ (2)

с исследуемым веществом. Полученные химические сдвиги пересчитывали относительно сигнала тетраметилсилина (ТМС). Поправку на диамагнитную восприимчивость не вводили. Ниже -20° спектры олигомеров сильно уширяются и теряют тонкую структуру, поэтому в области до -80° их записывали на спектрометре широких линий. Кроме того, для каждого олигомера был получен спектр ЯМР при -196°, т. е. в условиях, существенно ограничивающих молекулярное движение элементов олигомерного блока.

Из рис. 3, а видно, что в спектре ЯМР высокого разрешения олигомера ОКЭМ при 22° имеется четыре линии, которые быстро уширяются с понижением температуры. Отнесение линий приведено в таблице. Два сигнала от концевой группы возникают, по-видимому, вследствие магнитной неэквивалентности протонов винильной группы. Отнесение линий подтверждается сравнением интегральных интенсивностей, соответствующих каждому пику, так как площадь под линией поглощения пропорциональна числу протонов определенной молекулярной группы.

Отнесение линий спектров ЯМР высокого разрешения олигомера ОКЭМ

Протоносодержащая группа	τ, м.д.		Возможная область τ, м.д.
	относительно сигнала воды	относительно сигнала ТМС	
C—CH ₃	3,46	8,26	8,0—8,5 [6]
—CH ₂ —CH ₂ —	0,67 —0,58	5,47 4,22	5,2—5,8 [7]
CH ₂ =C	-1,15	3,65	3,7—4,7 [6]

Для характеристики молекулярной подвижности использованы экспериментальные значения ширины линий δ, измеренные на половине высоты сигнала. Полагаем при этом, что δ при 20° и ниже определяется в основном интенсивностью дипольных взаимодействий. Это справедливо, если можно пренебречь вероятной мультиплетностью спектра от спин-

в состав олигомерного блока, методом ЯМР. Известно [5], что характер спектров ЯМР в значительной степени определяется видом и интенсивностью молекулярного движения исследуемого вещества. Поскольку олигомерные системы при обычных температурах представляют собой жидкости с небольшой вязкостью, были записаны спектры ЯМР высокого разрешения. В качестве внешнего эталона использовали воду, капилляр с которой помещали в пробирку

К статье В. Ф. Чубаева и др., к стр. 2565

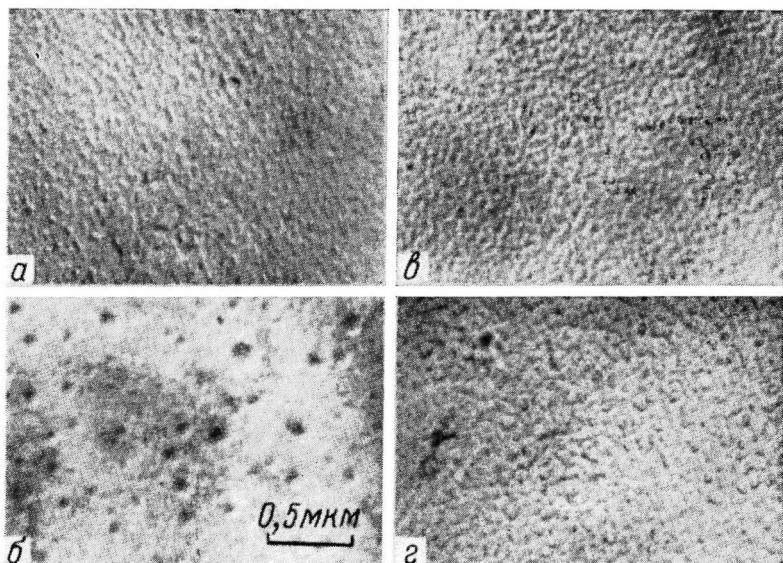


Рис. 2. Микроструктура олигомеров (*a*, *b*) и сетчатых полимеров (*c*, *d*) на их основе для ОКЭМ (*a*, *c*) и ОКДМ (*b*, *d*)

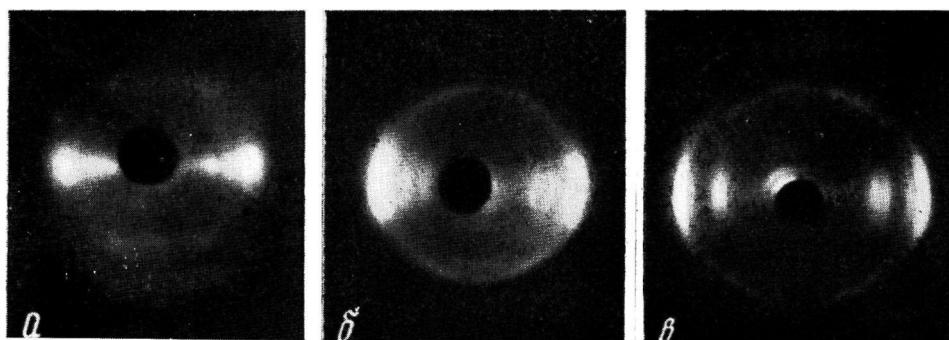


Рис. 4. Большеугловые фоторентгенограммы вискозных и хлопковых волокон:
a — вискоза, отожженная при 150° 96 час., выдержанная в кипящей воде и высушеннная;
b — образец *a*, закрученный (степень крутки $N = 2$ кр/см); *c* — влажное хлопковое волокно деформированное на 10%

спинового взаимодействия неэквивалентных групп протонов. Например, две линии протонов винильной группы могут расщепляться в дублет спин-спиновой связью внутри группы. Однако ожидаемая константа спиновой связи определено меньше 5 гц [6, 7]. Взаимодействие этиленовых групп ОКЭМ может вообще не наблюдаться. Для проверки этого был записан спектр ОКЭМ при 80°. Оказалось, что линии винильной группы сужаются в ~2,5 раза и появляются признаки дублетности с расщеплением 1–1,5 гц. Линии этиленовых протонов также сильно сужаются, но без признаков тонкой структуры.

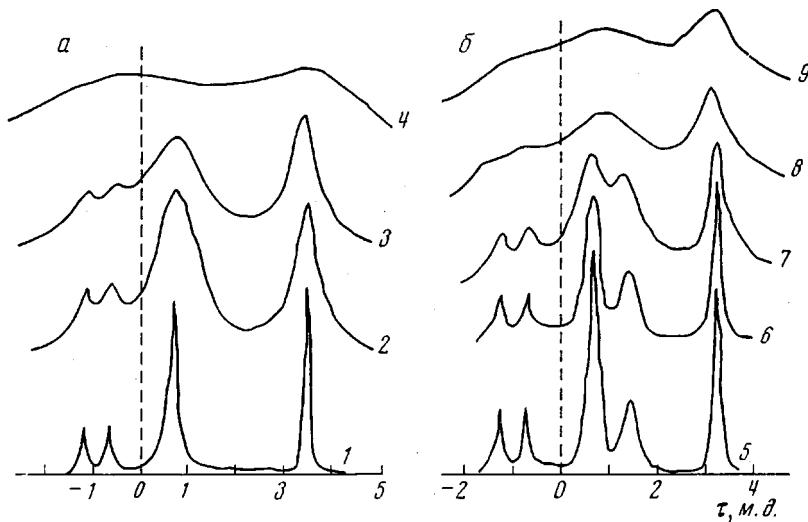


Рис. 3. Влияние температуры на форму линий спектра ЯМР высокого разрешения для олигомеров ОКЭМ (а) и ОКДМ (б) при 22 (1); 10 (2); 6 (3); -5 (4); 24 (5); 12 (6); -2 (7); -8 (8) и -13° (9). Ноль шкалы соответствует линии H_2O (эталон)

Можно считать, что ширина линий в спектрах исследованных олигомеров определяется главным образом видом и скоростью молекулярного движения. Это подтверждает и явная температурная зависимость ширины отдельных линий, обусловленная возрастающей ролью дипольных взаимодействий при охлаждении образца.

Из рис. 3, а и 4, а следует, что движение метильных групп затормаживается медленнее, чем группы $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Это вполне вероятно, поскольку вращение группы $-\text{CH}_3$ относительно одинарной связи С–С в меньшей степени зависит от стерических факторов, чем движение олигомерного блока в целом. Две линии от неэквивалентных протонов концевых винильных групп уширяются практически так же, как и линия группы $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ блока. Поскольку интенсивность этих линий невелика, определение ширины их при пониженной температуре затруднено. При температуре ниже -5° спектр ЯМР ОКЭМ не разрешается за счет сильного уширения линий (рис. 3, а). При этой температуре отдельные линии сливаются в одну с шириной ~10³ гц. Можно полагать, что здесь олигомерный блок полностью теряет возможность трансляционной подвижности. Колебательные и вращательные движения отдельных элементов при этом сохраняются.

Для диапазона -5 – -196° записаны первые производные линий поглощения ЯМР (рис. 5, а) и построена зависимость второго момента линий $\Delta\bar{H}^2$ [5] от температуры (рис. 6, кривая 1). Из рис. 6 следует, что молекулярное движение в ОКЭМ полностью затормаживается при -60°. При дальнейшем понижении температуры, вплоть до -196°, спектр ЯМР ОКЭМ не изменяется.

Спектры ОКДМ отличаются от спектров ОКЭМ только линией с химическим сдвигом 6,3 м.д. от ТМС (рис. 3, б). Эта линия в непосредственной близости от линии групп $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ отнесена к метиленовым группам, соединенным кислородным мостиком. Таким образом, спектр ЯМР на рис. 3, б вполне соответствует химической формуле ОКДМ.

Из рис. 4, б видно, что средняя часть олигомерного блока $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ имеет меньшую подвижность по сравнению с периферийной частью $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Однако с понижением температуры до 5° ширина линий групп $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ совпадает и далее изменяется одинаково. Для ОКДМ подвижность концевых групп заметно отличается от подвижности основных групп звена. Здесь, вероятно, сказывается увеличение

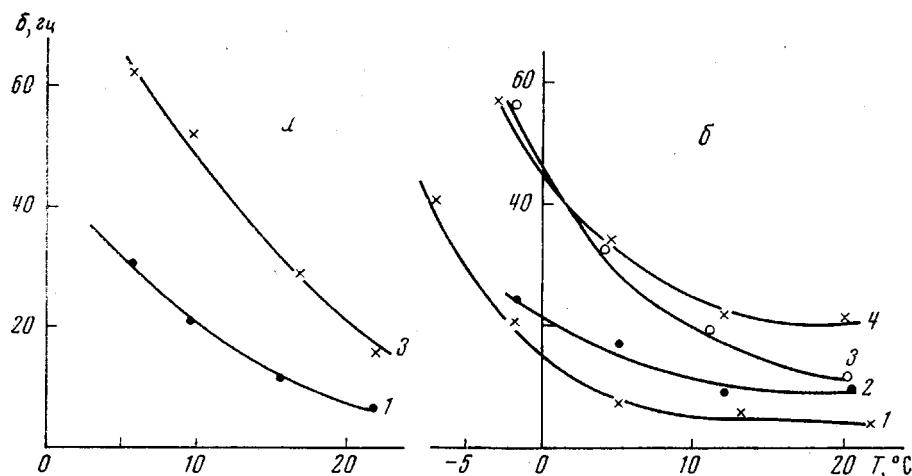


Рис. 4. Зависимость ширины линий, отнесенных к различным группам в спектрах ЯМР высокого разрешения, от температуры для ОКЭМ (а) и ОКДМ (б):
1 — CH_3 , 2 — $=\text{CH}_2$, 3 — $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, 4 — $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$

длины и общей гибкости олигомерного блока. При температуре ниже -15° спектр ОКДМ не разрешается вследствие сильного уширения линий.

В ОКДМ молекулярное движение полностью затормаживается при -70 — -80° , т. е. на 10 — 20° ниже, чем для ОКЭМ (рис. 5, б и в). Из сравнения рис. 1 и 6 следует, что полная потеря подвижности блока соответствует понижению теплопроводности после максимума на кривых температурной зависимости коэффициента теплопроводности.

Для сравнительной характеристики подвижности олигомерного блока можно использовать ширину линий группы $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ в спектре высокого разрешения, поскольку эта группа является основным звеном олигомерных молекул. На рис. 7 приведена зависимость ширины линий этой группы для двух исследованных олигомеров. Ширина линий групп $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ определяется совокупностью трансляционной и вращательной подвижности всей молекулы. Из рисунка следует, что подвижность молекул олигомеров при 20° выше у ОКДМ и понижается с уменьшением длины и гибкости олигомерного блока. Наряду с этим при понижении температуры медленнее всего затормаживается молекулярное движение в системе с наиболее гибкой молекулярной цепью. Это следует также из рис. 6. Разница температуры переходов к жесткой решетке составляет для ОКЭМ и ОКДМ ~ 15 — 20° . Различия в интенсивности молекулярного движения этих олигомеров отмечаются как в области преобладающей трансляционной подвижности (до -10 — -15°), так и в области колебательного и вращательного движения элементов олигомерной цепи.

При объяснении наблюдаемых зависимостей необходимо учитывать возможность ассоциативного структурирования олигомеров. В исследуе-

мых системах ширина линий ЯМР может определяться не столько структурной вязкостью системы, сколько локальной вязкостью ассоциированных молекул, определяемой сегментальной подвижностью цепей. В свою очередь локальная вязкость зависит от взаимодействия молекул. При образовании ассоциатов из молекул ОКЭМ предпочтительной является развернутая конформация вследствие большей жесткости олигомерного

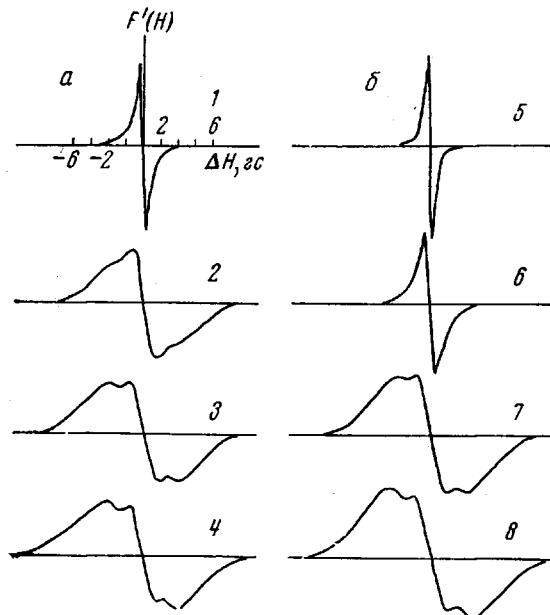


Рис. 5

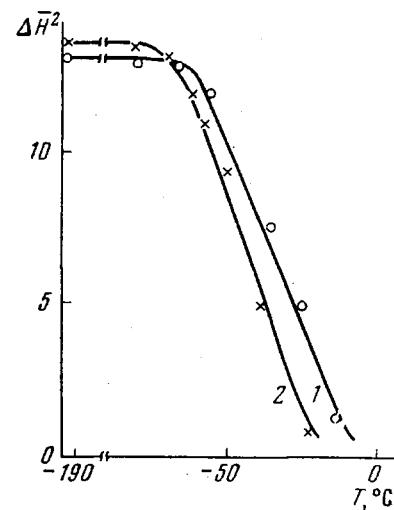


Рис. 6

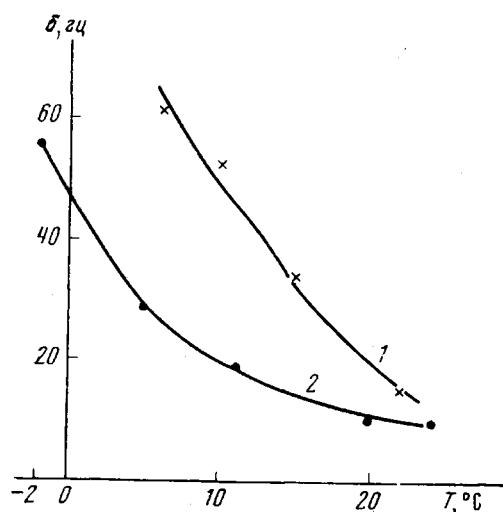


Рис. 7

Рис. 5. Температурная зависимость первых производных широких линий ЯМР для ОКЭМ (а) и ОКДМ (б) при -25 (1); -36 (2); -58 (3); -196 (4); -22 (5); -39 (6) и -75° (7)

Рис. 6. Зависимость второго момента широких линий ЯМР для олигомеров ОКЭМ (1) и ОКДМ (2)

Рис. 7. Температурная зависимость ширины линий, отнесенных к группе $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, в спектрах ЯМР олигомеров ОКЭМ (1) и ОКДМ (2)

блока. Напротив, значительная гибкость молекул ОКДМ допускает более свободную глобулярную форму ассоциатов. В первом случае соседние молекулы олигомера, образующие пачечные структуры из параллельно расположенных блоков, создают большие ограничения взаимной подвижности молекул, чем в ассоциатах из свернутых пучков молекул. Действительно, подвижность звеньев $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ выше у ОКДМ, и общая подвижность этой системы сохраняется при более низких температурах. До-

казательством двух типов ассоциатов в указанных олигомерах может слушить сравнительное поведение концевых и каркасных групп CH_2 . В ОКЭМ концевые группы теряют подвижность одновременно с каркасными. В ОКДМ концевые группы CH_2 дольше сохраняют подвижность, чем каркасные. Это свидетельствует о более свободной упаковке молекул и о различиях в пространственных барьерах движения всего блока и его концевых групп. Изогнутая конформация молекул ОКДМ в ассоциатах должна ограничивать свободу движения относительно кислородного мостика в группах $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$. Действительно, подвижность этих групп у ОКДМ ниже подвижности групп $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
18 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
2. А. А. Берлин, Ю. М. Сивергин, Т. Я. Кефели, Н. Л. Маршавина, Н. Б. Соколовская, Е. С. Алимпиева, Высокомолек. соед., А13, 2776, 1971.
3. Л. А. Сухарева, П. И. Зубов, Г. Н. Ященко, ВИНТИ, Деп. № 5168-72, 1972.
4. Л. А. Сухарева, Г. Н. Ященко, П. И. Зубов, ВИНТИ, Деп. № 5169-72, 1972.
5. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1966.
6. Р. Байбл, Интерпретация спектров ЯМР, Атомиздат, 1969.
7. Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, «Мир», 1968.