

УДК 539.407 : 543.422.23 : 547 (538.141+39)

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
И ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СОПОЛИМЕРАХ α -МЕТИЛСТИРОЛА
СО СТИРОЛОМ И МЕТИЛАКРИЛАТОМ ИМПУЛЬСНЫМ
МЕТОДОМ ЯМР**

B. A. Шевелев

Измерениями времен спин-решеточной релаксации протонов в широком температурном интервале исследовано изменение подвижности сегментов основной цепи и боковых α -метильных групп при вариации состава сополимеров и химического строения компонентов. Показано влияние ван-дер-ваальсовых взаимодействий между соседними по цепи α -метильными группами и других стерических факторов на кинетические свойства макромолекул.

Сополимеры являются удобными моделями для изучения внутримолекулярных взаимодействий [1–3]. Вариация состава сополимеров и химического строения компонентов позволяет изменять условия вращательной изомеризации в основной цепи и внутреннего вращения боковых групп. Изучение этих форм движения дает возможность выявить доминирующие взаимодействия. В частности, в работе [3] исследованием сополимеров метилметакрилата (ММА) со стиролом и метилакрилатом (МА) было установлено, что заторможенность вращения α -метильных групп обусловлена в значительной мере ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между соседними по цепи группами этого типа.

Цель данной работы — исследование внутримолекулярных взаимодействий, влияющих на сегментальную подвижность и заторможенное вращение боковых α -метильных групп в статистических сополимерах α -метилстирола (МС) со стиролом и МА.

Молекулярную подвижность изучали посредством анализа температурных зависимостей времени спин-решеточной релаксации T_1 протонов, измеренных импульсным методом ЯМР в интервале температур от -190 до -260° . Использовали последовательность импульсов $180^\circ, 90^\circ$; аппаратура описана ранее [4]. Статистические сополимеры МС — МА изготовлены в ИВС АН СССР. Способ сополимеризации, очистки сополимеров и некоторые их физические свойства описаны в работе [2]. Состав сополимеров определяли рефрактометрическим методом, исходя из аддитивности мольных рефракций компонентов [5]. Исследованные образцы содержали 13, 34, 47 и 60 мол. % МС и имели температуры стеклования $T_c = 26, 52, 74$ и 107° соответственно.

Статистические сополимеры МС — стирол эмульсионной полимеризации были приготовлены в НИИП и описаны в работе [6]. Мольное содержание МС в исследованных образцах составляло 10, 20, 30 и 40%, $T_c = 95, 100, 105$ и 110° соответственно. Для сравнения исследовали также статистический сополимер стирол — МА мольного состава 60 : 40%.

Все сополимеры дважды переосаждали из бензольных растворов метанолом и высушивали в вакууме до постоянного веса. Молекулярные веса сополимеров составляли $60\,000$ — $115\,000$. Образцы готовили прессованием при комнатной температуре с последующим отжигом непосредственно в пирексовых ампулах при температурах, превышающих соответствующие значения T_c , при непрерывном откачивании ампул до вакуума 10^{-3} torr. После нескольких часов такой обработки, в процессе которой происходило частичное удаление из полимеров парамагнитных молекул кислорода воздуха и остатков растворителя и осадителя, ампулы с образцами запаивали в вакуумированном состоянии.

Кривые рис. 1 свидетельствуют о существовании двух характерных областей, где T_1 достигает минимальных значений $T_{1\text{мин}}$. Высокотемпературные области $T_{1\text{мин}}$, лежащие на 100—110° выше соответствующих температур стеклования сополимеров, могут быть связаны с сегментальной подвижностью макромолекул. С увеличением содержания звеньев МС температура области минимума растет, а величина $T_{1\text{мин}}$ практически не меняется. Заметим, что в гомополимерах стирола и МС области минимумов T_1 , связанные с сегментальной подвижностью, расположены около 190 и 250° соответственно [3, 7, 8].

Минимумы T_1 , наблюдавшиеся в области —20°, обусловлены вращением групп $\alpha\text{-CH}_3$ в звеньях МС. Значения $T_{1\text{мин}}$ в этой области релаксации увеличиваются с уменьшением мольной доли МС в сополимере, т. е. числа α -метильных групп.

На рис. 2 приведены результаты измерений времени T_1 в зависимости от температуры для сополимеров МС — МА различного состава и сополимера стирол — МА (60 : 40). Для этих систем наблюдаются три, а для последней — две области релаксации. Высокотемпературные области $T_{1\text{мин}}$, лежащие значительно выше T_c , обусловлены сегментальной подвижностью макромолекул. Минимумы T_1 в области —20—0°, как и в сополимерах МС — стирол, появляются вследствие вращения групп $\alpha\text{-CH}_3$ в звеньях МС. Снижение T_1 при температурах ниже —100° связано с проявлением области минимума в области —200°, обусловленной вращением эфирных групп CH_3 в звеньях МА. Время $T_{1\text{мин}}$ в областях релаксации тех и других метильных групп существенно зависит от соотношения компонентов в сополимерах, увеличиваясь с уменьшением числа этих групп.

Времена корреляции, характеризующие подвижность сегментов и α -метильных групп, рассчитаны по экспериментальным значениям T_1 в области соответствующих минимумов, исходя из общего соотношения [9]

$$\frac{1}{T_1} = A\beta \left[\frac{(\omega\tau)^\beta}{1+(\omega\tau)^{2\beta}} + \frac{2(2\omega\tau)^\beta}{1+(\omega\tau)^{2\beta}} \right],$$

где ω — круговая частота протонного резонанса; τ — время корреляции; β — параметр ширины спектра времен корреляции типа Фуосса — Кирквуда, который при расчете принимали равным единице, пренебрегая наличием спектра; A — константа, определяемая по экспериментальной величине $T_{1\text{мин}}$, когда выполняется условие минимума — $\omega\tau=0,61$.

На рис. 3 приведены зависимости $\lg\tau$ от обратной абсолютной температуры. Для обеих форм движения эти зависимости в относительно узком температурном интервале удовлетворительно представляются прямыми линиями, т. е. удовлетворяют соотношению $\tau=\tau_0 \exp(U/RT)$. При этом предполагаем, что движение макромолекулы осуществляется в виде скачкообразного изменения конформации некоторого участка цепи (кинетического сегмента) за счет поворотной изомеризации, а локальное движение группы CH_3 в виде вращательного перескока вокруг оси симметрии третьего порядка.

Известно, что пренебрежение спектром времен корреляции при расчете τ ведет к пониженным, назовем их «каждущимся», значениям энергии активации, определяемым по наклонам зависимостей $\lg\tau$ от $1/T$, так как в этом случае $U=\beta U^*$ ($0 < \beta < 1$) [9], где U^* — истинное значение энергии активации. Однако для наших целей существенно знание не столько абсолютной величины энергии активации, сколько ее изменения при вариации состава сополимеров. Согласно же результатам диэлектрических измерений [10], для сополимеров МС — МА ширина спектра времен дипольно-сегментальной релаксации в области температур, на 30—40° превышающих соответствующие T_c , практически не зависит от состава. Это дает известное основание для сопоставления каждого из значений энергии активации. С целью оценки значения U^* и параметра ширины спектра β для одного

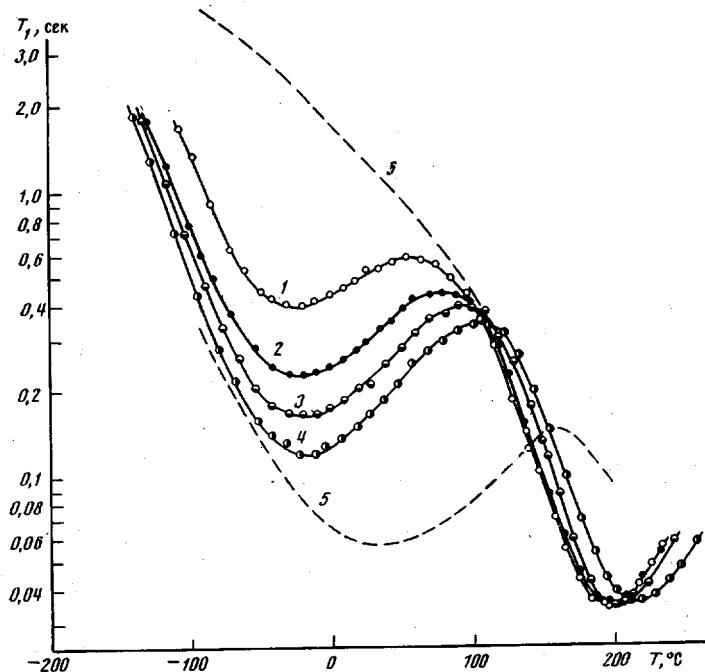


Рис. 1. Зависимости T_1 от температуры для сополимеров МС – стирол, содержащих 10 (1), 20 (2); 30 (3) и 40 мол.% МС (4); 5 – ПМС; 6 – полистирол

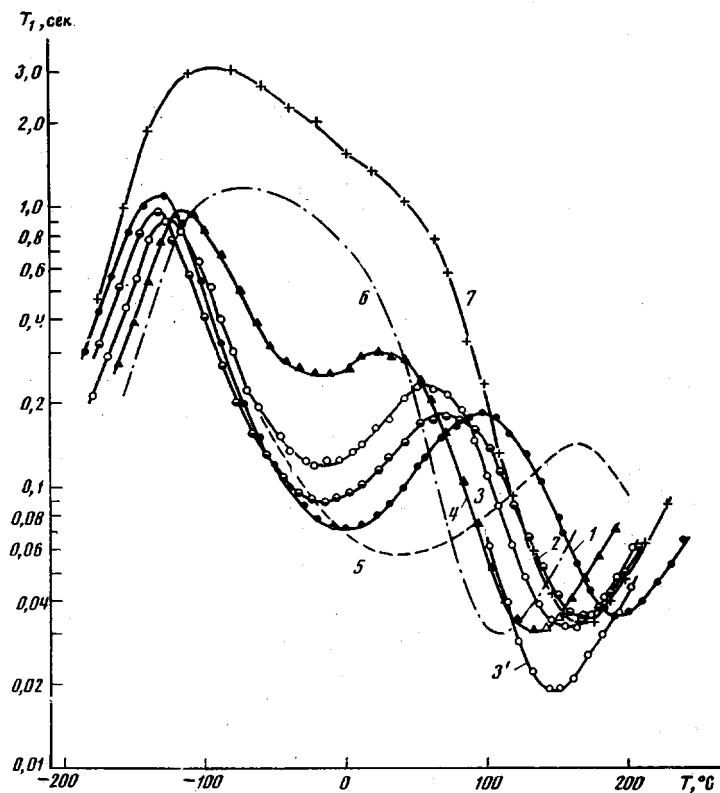


Рис. 2. Зависимость T_1 от температуры для сополимеров МС – МА, содержащих 60 (1); 47 (2); 34 (3) и 13 мол.% МС (4); 5 – ПМС, 6 – МА, 7 – МА – стирол (60 мол.% стирола)

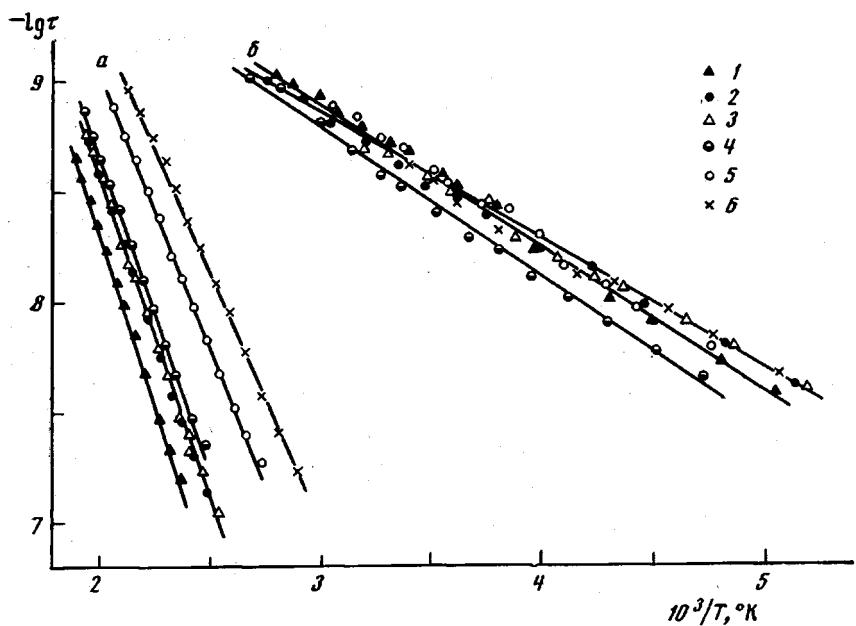


Рис. 3. Зависимости логарифма времени корреляции от обратной температуры для процессов, обусловленных сегментальной подвижностью (а) и заторможенным вращением α -метильных групп (б) в сополимерах МС – стирол (1–3) и МС – МА (4–6), содержащих 40 (1); 20 (2); 10 (3); 60 (4); 34 (5) и 13 мол.% МС (6)

из сополимеров (МС – МА = 34 : 66 %) проведены измерения T_1 при двух резонансных частотах – 18,6 и 10,9 МГц (кривые 3 и 3', рис. 2). Истинная энергия активации сегментального процесса, оцененная по сдвигу температурного положения соответствующего минимума T_1 (157–146°), оказалась равной 18 ± 3 ккал/моль, а параметр $\beta = U/U'$ составил 0,6–0,7, что согласуется с данными диэлектрических измерений при их экстраполяции в область температур $T \gg T_c$.

На рис. 4 приведены величины кажущейся энергии активации и температурного положения минимумов $T_1(T_m, ^\circ\text{C})$, обусловленных сегментальной подвижностью, в зависимости от состава сополимеров МС – стирол и МС – МА. Для обоих сополимеров T_m увеличивается с ростом мольной доли МС. Энергия активации в системе МС – стирол также имеет слабую тенденцию к увеличению, хотя в пределах ошибки определения ее можно считать постоянной в области от 0 до 40% МС. В системе МС – МА энергия активации сегментального процесса слабо меняется при увеличении содержания МС до ~30% и близка к значению, характерному для гомополимера МА. При дальнейшем росте мольной доли МС в сополимере ее значение резко увеличивается.

Наблюдаемые зависимости T_m и U можно объяснить, рассматривая сополимеризацию стирола и МС как замещение водородов у α -углеродных атомов стирола на метильные группы. При этом α -метильные группы создают стерические препятствия для поворотной изомеризации вокруг связей в главной цепи, уменьшая ее кинетическую гибкость. Это проявляется в повышении температуры области минимума T_1 , связанного с сегментальным движением, и в менее выраженном увеличении энергии активации.

В сополимерах МС – МА стерическое торможение сегментальной подвижности происходит как за счет α -метильных групп, так и фенильных радикалов. Начальный пологий участок зависимости U от содержания МС

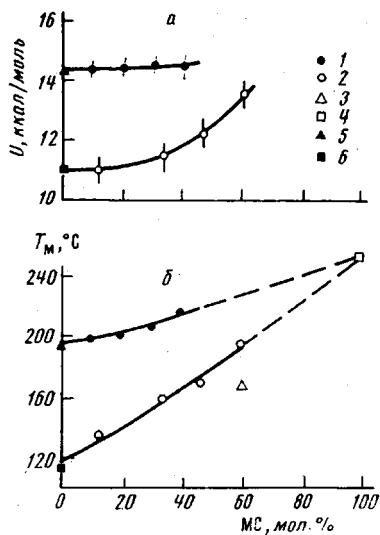


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости энергии активации сегментального процесса (а) и температуры минимума T_1 (б) от состава сополимеров МС – стирол (1), МС – МА (2) и стирол – МА (60 моль.% стирола) (3); 4 – ПМС, 5 – полистирол, 6 – ПМА

Рис. 5. Зависимости энергии активации вращения α -метильных групп (а) и температуры соответствующего минимума T_1 (б) от состава сополимеров. Обозначения кривых см. рис. 4

может быть объяснено компенсацией двух факторов: уменьшением полярности цепи при введении неполярных звеньев МС, что должно уменьшать энергию активации сегментального процесса [1, 2], и увеличением стericких препятствий этой форме движения со стороны α -метильных и фенильных групп в звеньях МС, что ведет к росту U . При содержании МС более 30% последний фактор начинает преобладать. Аналогичный характер изменения времени релаксации и энергии активации дипольно-сегментального процесса наблюдается в этой системе по данным диэлектрических измерений [2, 10].

Наличие стерического торможения сегментальной подвижности со стороны α -метильных групп следует из сопоставления температурных положений областей $T_{1\min}$ в гомополимерах стирола и МС, а также в сополимерах стирол – МА и МС – МА при одинаковом мольном содержании стирола и МС. Так, в сополимере стирол – МА (60% стирола) минимум T_1 расположжен при 167° , а кажущаяся энергия активации сегментального процесса составляет $12,7 \pm 0,3$ ккал/моль, в то время как для сополимера МС – МА (60% МС) минимум находится при 192° , а энергия активации составляет $13,6 \pm 0,3$ ккал/моль.

В исследуемых сополимерах подвижность самих α -метильных групп меняется в зависимости от состава. С уменьшением мольной доли МС происходит снижение температуры минимума T_1 , обусловленного вращением этих групп, и кажущаяся энергия активации процесса (рис. 5). Снижение T_m и U происходит вплоть до 40–50% содержания МС. Рассматривая сополимеры МС – стирол как гомополимер МС с частичным замещением α -метильных групп на атомы водорода, снижение T_m (уменьшение времени корреляции) и энергии активации вращения групп $\alpha\text{-CH}_3$ по мере уменьшения мольной доли МС можно объяснить уменьшением ван-дер-ваальсовых взаимодействий между соседними по цепи α -метильными группами вследствие увеличения среднего расстояния между ними. Так, для статистического сополимера с составом 50 : 50 представляется наиболее вероятным чередование звеньев обоих компонентов. При этом для большей части

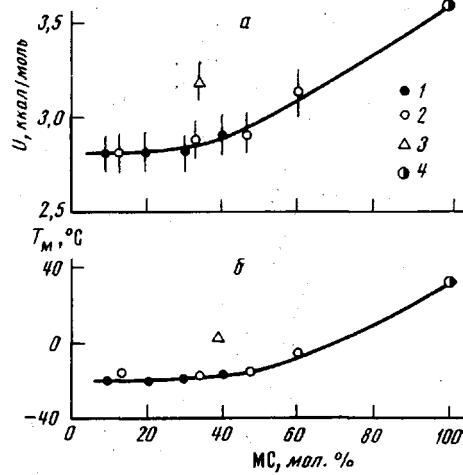


Рис. 5

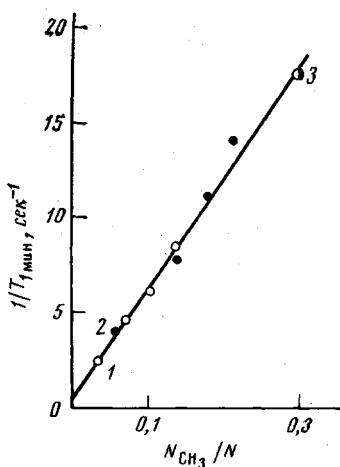


Рис. 6

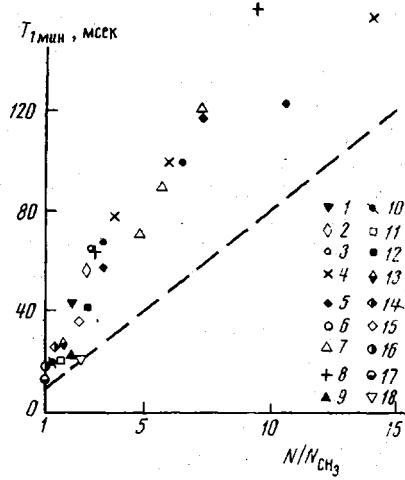


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость обратной величины времени T_1 в минимуме, обусловленном вращением α -метильных групп, от доли протонов, приходящихся на эти группы в сополимерах, МС — стирол (1), МС — МА (2) и в гомополимере МС (3)

Рис. 7. Зависимость времени T_1 в минимуме, обусловленном движением боковых метильных групп, от отношения полного числа протонов к числу протонов, приходящихся на эти группы, в ПМАК (1), ПММА (2), ММА — стирол (3), ММА — МА (4), ПМС (5), МС — ММА (6), МС — МА (7), МС — стирол (8), изотактическом полипропилене (9), полизобутилене (10), поли-3-метилбутен-1 (11), поливинилстиловом эфире (12), поливинилизопропиловом эфире (13), полизопропил- α -хлоракрилате (14), полидианкарбонате (15), полидиметилсилоксане (16); гексаметилдисилоксане (17) и гексане (18)

групп $\alpha\text{-CH}_3$ исключается частичное перекрывание ван-дер-ваальсовых радиусов. С этой же причиной связан эффект увеличения подвижности α -метильных групп в сополимерах МС — МА при уменьшении мольной доли МС. Введение α -метильной группы в звено второго компонента, например, переход к сополимеру МС с ММА с тем же содержанием МС приводит к заметному увеличению T_m и U за счет указанных взаимодействий.

Совпадение и постоянство значений T_m и U в обоих сополимерах при содержании МС менее 40% указывает на то, что заторможенность вращения групп $\alpha\text{-CH}_3$ не определяется строением бокового радикала в соседнем звене (фенильная или метоксикарбонильная группы), т. е. их взаимодействия малы по сравнению с другим доминирующим взаимодействием, в котором участвуют α -метильные группы. Таким взаимодействием, не изменяющимся при вариации состава и строения второго компонента, является ван-дер-ваальсовое взаимодействие группы $\alpha\text{-CH}_3$ с фенильным кольцом в том же звене МС. Последнее подтверждается существованием стерического торможения α -метильной группы в мономере МС [11]. В противоположность рассмотренным результатам в сополимерах ММА — стирол и ММА — МА с концентрацией ММА менее 40% подвижность α -метильных групп продолжает увеличиваться (U и T_m поникаются) благодаря отсутствию заметных стерических препятствий для их вращения со стороны метоксикарбонильного радикала в том же звене ММА [3].

С уменьшением мольной доли МС, т. е. числа α -метильных групп, время $T_{1\min}$ в области релаксации, обусловленной вращением этих групп, увеличивается. Эта зависимость может быть объяснена в рамках теории спин-решеточной релаксации, обусловленной быстрой спиновой диффузией энергии от протонов, времена корреляции которых не удовлетворяют условию минимума $T_1(\omega=0,61)$, к протонам α -метильных групп, являю-

щихся центрами диссипации энергии [12]. В пользу быстрого (по сравнению с T_1) спин-диффузионного обмена энергией между протонами свидетельствует магнитная гомогенность сополимеров, вытекающая из анализа кривых восстановления ядерной намагниченности и заключающаяся в том, что процесс спин-решеточной релаксации в пределах ошибки измерений удовлетворительно описывается экспоненциальной зависимостью с одной постоянной времени T_1 , хотя времена корреляции различных групп протонов существенно различаются. Действительно, можно считать, что обмен происходит за время порядка T_2 , которое в стеклообразных полимерах составляет $\sim 10^{-5}$ сек., тогда как минимальные значения T_1 составляют $10^{-2}—10^{-1}$ сек.

В этом случае, согласно [12], величина $1/T_{1\text{мин}}$ в области релаксации, связанной с вращением групп $\alpha\text{-CH}_3$, должна быть пропорциональна относительному числу α -метильных протонов $N_{\alpha\text{-CH}_3}/N$

$$1/T_{1\text{мин}} = K \cdot N_{\alpha\text{-CH}_3}/N,$$

где K — величина $1/T_{1\text{мин}}$ для вещества, у которого протоны находятся только в метильных группах, т. е. $N_{\alpha\text{-CH}_3}/N=1$.

Зависимость $1/T_{1\text{мин}}$ от $N_{\alpha\text{-CH}_3}/N$ для исследованных сополимеров (рис. 6) представляется прямой линией, исходящей почти из начала координат, что свидетельствует о пренебрежимо малой величине прямых вкладов в $1/T_{1\text{мин}}$ от других групп протонов и справедливости рассмотренного выше механизма релаксации. Отметим также тот факт, что экспериментальные точки для обоих сополимеров хорошо укладываются на одну прямую.

Представляет интерес более широкое сопоставление величин $1/T_{1\text{мин}}$ для областей релаксации, связанных с метильными группами, в различных полимерах и низкомолекулярных веществах, в частности нормальных алканах. На рис. 7 для удобства сопоставления отложена величина $T_{1\text{мин}}$ как функция N/N_{CH_3} . Пунктирная прямая относится к n -алканам и построена по данным работы [12], пересчитанным на частоту протонного резонанса 18,6 МГц. Для контроля измерено время $T_{1\text{мин}}$ в гексане. Из рисунка видно, что для многих полимеров и сополимеров, содержащих α -метильные группы и метильные группы в боковых цепях, значения $T_{1\text{мин}}$ значительно различаются и систематически отклоняются от величин, характерных для n -алканов при одинаковом отношении N/N_{CH_3} . Исключение составляют лишь полиалкилены. Естественно предположить, что наличие в полимерных цепях кислородных атомов, сложноэфирных, карбонильных групп препятствует спиновой диффузии, снижает ее эффективность и ведет к увеличению среднего времени $T_{1\text{мин}}$. Существование групп протонов, спиновая диффузия от которых затруднена, должно привести к неэкспоненциальному характеру спин-решеточной релаксации, что однако, не обнаруживается.

Можно указать и на ряд других причин, обусловливающих отмеченный выше разброс и систематическое отклонение точек: во-первых, наличие широкого спектра времен корреляции метильных протонов в полимерах, отражающее различие условий внутреннего вращения метильных групп вследствие нерегулярности строения полимерных цепей и их упаковки в аморфном состоянии; во-вторых, различие характера вращения метильных групп в полимерах разного химического строения, например, свободное вращение на случайный угол или вращательный перескок на фиксированный угол относительно оси, фиксированной в пространстве и т. п. [13]; в-третьих, различие вкладов в $1/T_{1\text{мин}}$ межмолекулярных взаимодействий метильных протонов в полимерах разного строения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 563, 1959.
 2. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Н. Н. Иванов, А. С. Нигманходжаев, Высокомолек. соед., 8, 2181, 1966.
 3. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., A10, 617, 1968.
 4. В. А. Шевелев, Приборы и техника эксперимента, 1965, № 3, 135.
 5. К. Н. Illers, Kolloid-Z., 190, 16, 1963.
 6. Б. И. Сажин, Т. П. Орлова, А. М. Лобанов, Высокомолек. соед., A10, 1921, 1968.
 7. В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., A13, 1316, 1971.
 8. В. I. Hunt, J. G. Powles, A. E. Woodward, Polymer, 5, 323, 1964.
 9. T. M. Connor, Trans. Faraday Soc., 60, 1574, 1964.
 10. А. С. Нигманходжаев, Диссертация, 1966.
 11. A. Odajima, A. E. Woodward, J. E. Sauer, J. Polymer Sci., 55, 181, 1961.
 12. J. E. Anderson, W. P. Slichter, J. Phys. Chem., 69, 3099, 1965.
 13. М. Р. Зарипов, М. М. Бильданов, Г. М. Кадиевский, Докл. АН СССР, 184, 1312, 1969.
-