

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XVII

1975

№ 4

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:536.421

О «ПЛАВЛЕНИИ» ЛОКАЛЬНЫХ ДЕФЕКТНЫХ
ОБЛАСТЕЙ В ПОЛИМЕРЕ

А. М. Шапиро, В. Б. Стрюков, Б. А. Розенберг,
Г. Л. Григорян, Э. Г. Розанцев

К настоящему моменту получил широкое распространение метод исследования полимеров с использованием нитроксильных радикалов в качестве зонда [1].

Мы поставили своей целью провести совместное исследование фазовых переходов первого рода (плавления) в полимерах методом «спинового зонда» и «спиновой метки».

Метод «спиновой метки» является весьма чувствительным при изучении локальных конформационных изменений в полимерах. Поскольку априорно можно считать, что при кристаллизации «спин-меченого» полимера вокруг метки образуются дефекты структуры полимера, то, исследуя подвижность метки, можно судить о локальном плавлении дефектных областей.

В этой связи представлялось интересным сравнить поведение метки и зонда, диффузионно введенного в полимер, при фазовых переходах. В последнем случае радикал заведомо находился в аморфизированных дефектных областях [2]. Сравнивая поведение метки и зонда, можно получить информацию о фазовом переходе первого рода локальных участков полимеров различного происхождения.

В качестве модельного полимера использовали полиэтиленгликоль с $M = 4000$ (ПЭГ-4000) и 20 000 (ПЭГ-20 000). В качестве метки использовали радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-карбоксиметилпiperидин-1-оксил.

Конденсацию проводили в присутствии дициклогексилкарбодиимида (ДЦК) в среде пиридина [3]. Меченный полимер осаждали из раствора гексаном и промывали этим же растворителем на стеклянном фильтре. Затем полимер многократно переосаждали из бензола гексаном (до отсутствия в фильтрате радикала). В качестве зонда использовали радикал 2,2,6,6-тетраметилпiperидин-1-оксил.

Зонд в полимер вводили из бензольного раствора в концентрации 10^{-3} моль/г полимера. Температуру плавления полимеров определяли на модифицированном столике Коффера с полярным стеклом. Спектры ЭПР записывали на приборе ЭПР-2 ИХФ. Точность терmostатирования $\pm 1^\circ$.

На рис. 1 приведены спектры ЭПР ПЭГ меченого и с зондом при одинаковой температуре, откуда видно, что вращение зонда происходит быстрее, чем вращение метки. Этот факт легко объясняется тем, что молекулярные движения метки дополнительно ограничены ее химической связью с полимерной молекулой.

Расчеты времени корреляции τ_c проводили по уравнению Кивелсона [4], которое приводит к двум выражениям времени корреляции

$$\tau_c' = 7,0 \Delta H_{\max} (\sqrt{I_+/I_-} - 1) \cdot 10^{-10} \quad (1)$$

$$\tau_c' = 5,9 \Delta H_{\max} (\sqrt{I_+/I_-} + 1 - 2\sqrt{I_+/I_0}) \cdot 10^{-10}, \quad (2)$$

где τ_c' и τ_c'' — времена корреляции, определенные из линейного и квадратичного членов уравнения Кивелсона, сек.; I_+ , I_- , I_0 — значения интенсивностей низкопольной, высокопольной и центральной компонент; ΔH_+ — ширина линии между точками максимального наклона компоненты с $m_N = +1$. Оказалось, что значения τ_c' и τ_c'' как в случае метки, так

и в случае зонда, близки между собой (таблица), что свидетельствует о слабой анизотропии вращения, которую мы в дальнейшем не учитывали и расчет проводили по формуле (1).

Из таблицы видно, что в случае меченого полимера наблюдается область медленных вращений примерно до 311° К и $\tau_c \geq 2 \cdot 10^{-9}$ сек. Значения τ_c в этой области были скорректированы на основании данных работ [5, 6]. В случае зонда и меченого полимера $M = 20\,000$ все значения τ_c лежат в области быстрых вращений. Более быстрое вращение радикала в случае спин-меченого ПЭГ-20 000 в отличие от ПЭГ-4000 объясняется, по-видимому, большим количеством дефектных областей в ПЭГ-20 000.

Для нахождения температурного интервала фазового перехода строили график $\lg \tau_c = f(1/T)$ (рис. 2), откуда видно, что и для метки, и для зонда имеются две области изменения τ_c . Начиная с некоторой температуры, обозначенной нами T_n (рис. 2), величины τ_c резко уменьшаются (на кривых — характерный излом) до T_k . Предполагается, что интервал $T_n - T_k$ есть интервал фазового перехода локальных дефектных областей полимера. В пользу этого предположения свидетельствует совпадение интервала $T_n - T_k$ для ПЭГ различного молекулярного веса с меткой и с зондом.

Температура плавления полимера с зондом, меченого и исходного ($M = 20\,000$ и 4000), определенная на столике Коффера,

Рис. 1. Спектры ЭПР при 303° К

Здесь и на рис. 2: *a*, *b* — с меткой для ПЭГ-20 000 и ПЭГ-4000 соответственно; *c* — с зондом для ПЭГ-4000

равна $63 - 64^\circ$. Из рис. 2 видно, что интервал фазового перехода для метки и для зонда равен 4° .

Таким образом, зафиксированный нами процесс плавления локальных дефектов, в которых находится радикал, происходит на $15 - 20^\circ$ ниже температуры плавления полимера. Поскольку в кристаллических полимерах всегда существуют области с различной степенью дефектности, то снижение температуры плавления является вполне объяснимым, и аналогичные

τ_c' и τ_c'' для метки и зонда для ПЭГ-4000 при различных температурах

$T, ^\circ\text{K}$	Метка		Зонд	
	$\tau_c' \cdot 10^{-9}$, сек	$\tau_c'' \cdot 10^{-9}$, сек	$\tau_c' \cdot 10^{-9}$, сек	$\tau_c'' \cdot 10^{-9}$, сек
302	6,75	7,0	0,45	0,62
306	4,55	4,32	0,34	0,44
309	3,0	2,72	0,3	0,38
311	2,7	2,36	0,27	0,31

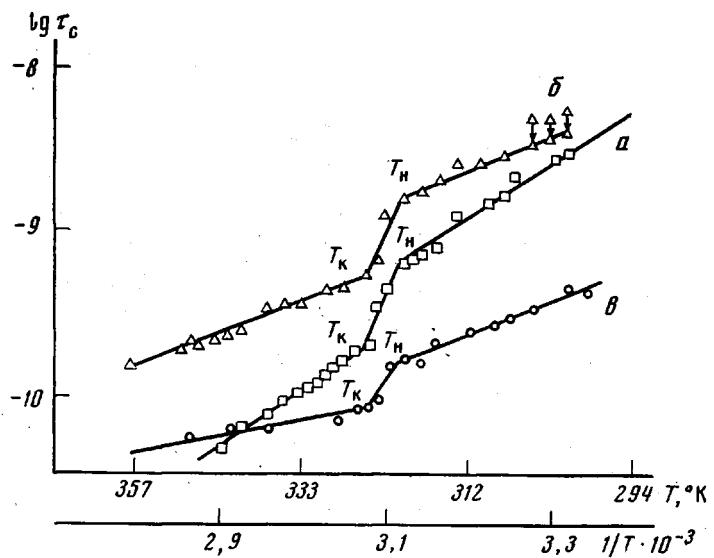


Рис. 2. График зависимости $\lg \tau_c = f(1/T)$

эффекты фиксируют дилатометрически или калориметрически при исследовании фазовых переходов в кристаллических полимерах [7].

Поскольку движения радикала отражают сегментальные движения полимерных молекул, то можно сделать вывод, что в дефектах сегментальные движения становятся аналогичны движениям в жидкости ранее, чем наступает «макроскопическое» плавление.

Значения эффективной энергии активации вращения метки составляют: ПЭГ-4000 $\Delta E_t = 10$, $\Delta E_{ж} = 9,75$ ккал/моль; ПЭГ-20 000 $\Delta E_t = 16,5$, $\Delta E_{ж} = 16,5$ ккал/моль; для зонда ПЭГ-4000 $\Delta E_t = 9,7$, $\Delta E_{ж} = 4,6$ ккал/моль. Таким образом, значения эффективной энергии активации для меченых полимеров до и после перехода совпадают для ПЭГ-4000 и ПЭГ-20 000. Значения E для метки на ПЭГ-4000 совпадают со значением E_t для ПЭГ-4000 с зондом.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
15 I 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. E. G. Rosantsev, Free Nitroxyl Radicals, N. Y., 1970.
2. В. Б. Стрюков, Ю. С. Каримов, Э. Г. Розанцев, Высокомолек. соед., Б9, 493, 1967.
3. Л. Физер, М. Физер, Реагенты для органического синтеза, «Мир», 1971.
4. D. Kivelson, J. Chem. Phys., 33, 1094, 1960.
5. А. В. Лазарев, В. Б. Стрюков, Докл. АН СССР, 197, 627, 1974.
6. A. Kuznetsov, A. Vasserman, A. Volkov, N. Korst, Chem. Phys. Letters, 12, 103, 1974.
7. Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, «Мир», 1968.