

УДК 541.64:543.422.23:547.39

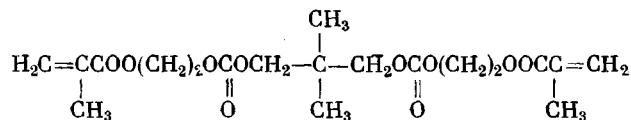
**МЕХАНИЗМЫ ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ
В α , ω -бис-(метакрилоилоксиэтиленокси-
карбонилокси)-2,2-диметилпропилене
И ТРЕХМЕРНОМ ПОЛИМЕРЕ НА ЕГО ОСНОВЕ**

*Берлин А. А., Усманов С. М., Сивергин Ю. М.,
Шашкова В. Т., Зеленев Ю. В.*

Методами ЯМР (широких линий, импульсным и высокого разрешения) исследована температурная зависимость релаксационных процессов в олигофирокрилате и его полимере. Выполнено отнесение наблюдавшихся процессов к движению соответствующих групп и участков как олигомерной молекулы, так и макроцепей полимера. Вычислены температурные коэффициенты частот корреляции для обнаруженных переходов.

При исследовании трехмерных полимеров диметакрилатов оксиэтилен-гликолькарбонатов методами ЯМР было обнаружено несколько релаксационных областей [1], обусловленных различными механизмами молекуллярной подвижности. Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению молекулярных механизмов кинетических переходов в трехмерных полимерах олигофирокрилатов (ОЭА). Например, знание релаксационных процессов в исходных ОЭА и соответствующее сопоставление температурных положений проявления в последних позволит более обоснованно интерпретировать результаты, полученные для трехмерных полимеров. С другой стороны, применение метода ЯМР высокого разрешения дает возможность проследить за изменением молекуллярной подвижности каждой интересующей нас группы атомов в молекуле ОЭА при понижении температуры образца (от комнатной до температуры стеклования), что в свою очередь может подтвердить правильность наших отнесений экспериментально найденных релаксационных переходов к конкретным механизмам релаксации.

В качестве объекта исследования был выбран олигомер α, ω -бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)-2,2-диметилпропилен (МДП)



Синтез, выделение и очистку исходного ОЭА выполняли как в [2]. Полимеризацию МДП проводили в присутствии окислительно-восстановительной системы (гидроперекись кумола – пятиокись ванадия) по ступенчатому режиму: 1 сутки при комнатной температуре, затем 25–30 час. при 400–410° К. Степень превращения трехмерного полимера МДП, определенного методом ИК-спектроскопии, составляла ~95%.

Методика измерения времени спин-решеточной релаксации T_1 и вычисление значений второго момента линии спектров ЯМР ΔH_2^2 исходного олигомера и трехмерного полимера на его основе, а также характеристические параметры используемых ЯМР-спектрометров даны в [1]. Спектры ЯМР высокого разрешения в

области температур 260–296° К записывали на спектрометре «JEOL C60-HL». Рабочая частота для ядер H^1 составляла 60 МГц. Значения химических сдвигов в δ -шкале (м.д.) пересчитывали относительно сигнала гексаметилдисилоксана (ГМДС).

Отнесение наблюдавшихся релаксационных областей на рис. 1, а для образца МДП к определенным механизмам молекулярной подвижности выполнено в работе [1], однако такая интерпретация кинетических переходов проведена главным образом путем сравнения температурных зависимостей ΔH_2^2 для ряда ОЭА с целенаправленно изменяемой природой олигомерного блока. В полимере МДП самый низкотемпературный процесс молекулярной подвижности, обнаруженный методом ЯМР широких линий

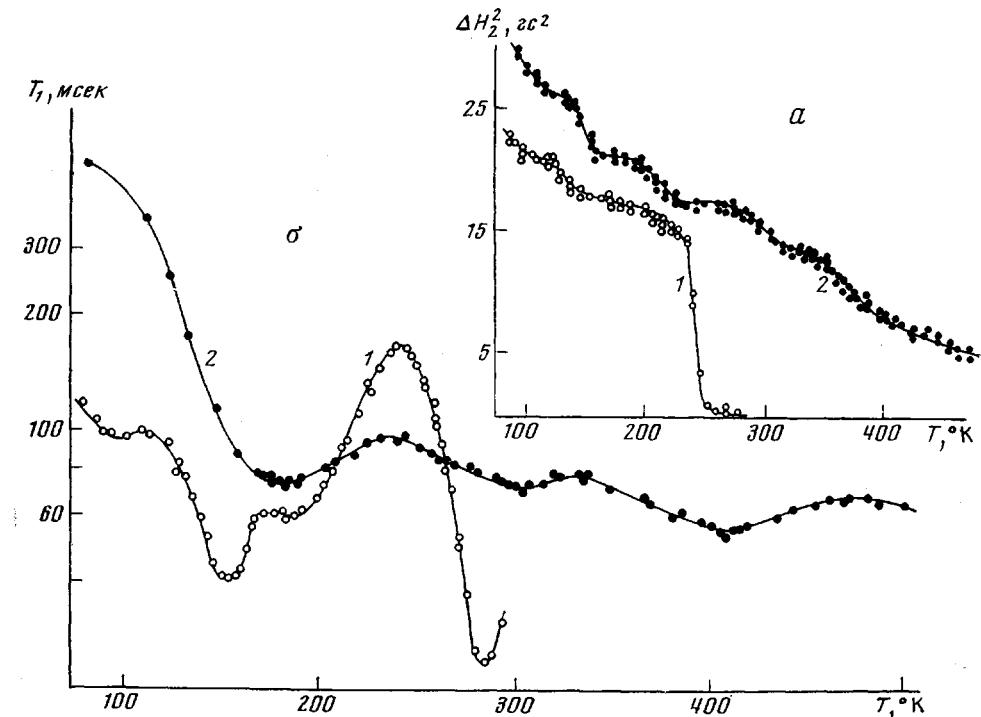


Рис. 1. Температурная зависимость значений второго момента линии спектров ЯМР (а) и времени спин-решеточной релаксации (б) для исходного олигомера (1) и трехмерного полимера МДП (2)

ниже 140° К, связан с вращением α -метильных групп вокруг их оси симметрии C_3 и подвижностью концевых групп различной природы. Аналогичный γ -переход в случае олигомера проявляется при температурах ниже 120° К (таблица). У полимера в области температур 140–170° К проявляется четкий переход, обусловленный подвижностью CH_3 -групп в олигомерном блоке, причем температурное положение проявления данного γ' -процесса совпадает с температурным положением соответствующего процесса в случае исходного олигомера (120–170° К). Сравнение температурных положений проявления γ -перехода в полимерах ОЭА [1] позволяет предполагать, что в полимере МДП этот процесс реализуется и при температурах выше 140° К, т. е. происходит слияние двух процессов релаксации, обусловленных подвижностью двух типов метильных групп, находящихся в α -положении и олигомерном блоке. В области следующего β' -перехода (180–260° К), характерного для полимера МДП, у исходного олигомера наблюдается плавное изменение значений ΔH_2^2 (190–235° К), связанное с размораживанием конформационного движения в олигомерном блоке и процессом стеклования данного олигомера (240–250° К). Та-

Температурные области проявления релаксационных процессов в МДП

Методы ЯМР	Тип	Температурные области процессов, °К				
		γ	γ'	β'	β	α
Широкие линии	Олигомер	<120	120–170	190–235	—	240–250
	Полимер	<140	140–170	180–260	280–340	>410
Импульсный метод	Олигомер	130–165	160–230	<290	—	~290
	Полимер	120–230		300–310	400–410	>480

ким образом, совместный анализ результатов, полученных для олигомера и его трехмерного полимера, показывает, что β' -процесс трехмерного полимера МДП обусловлен подвижностью олигомерного блока. Следует заметить, что значения температурных коэффициентов частот корреляции E как для исходного олигомера, так и его трехмерного полимера близки между собой, в частности, для γ' -процесса $E_u = 5,4 \pm 0,8 \text{ ккал/моль}$ и $E_o = -5,1 \pm 0,4 \text{ ккал/моль}$. Релаксационные области, связанные с молекулярным движением в макроцепях трехмерного полимера, не должны проявляться в исходном олигомере. Действительно, следующий β -переход, наблюдаемый у полимеров ОЭА и обусловленный мелкомасштабной подвижностью кинетических единиц в главных цепях (280–340°К), у олигомера не наблюдается. Наконец, релаксационный процесс, проявляющийся при наиболее высоких температурах, и заметное уменьшение значений ΔH_2^2 спектров ЯМР связаны с переходом полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое (α -процесс).

Из температурных зависимостей времени спин-решеточной релаксации (рис. 1, б) для олигомера МДП и его трехмерного полимера следует, что наблюдаются области температур, в которых T_1 проходит через минимумы или перегибы, что свидетельствует о реориентации различных атомных групп, содержащих протоны. Низкотемпературный минимум T_1 олигомера в интервале 80–115°К, по-видимому, обусловлен движением концевых групп, на более интенсивную подвижность которых указывают и результаты исследования данного ОЭА методом ЯМР высокого разрешения. На температурных зависимостях ΔH_2^2 этот процесс, по-видимому, проявляется при более низких температурах (ниже 77°К). Далее у олигомера МДП четко проявляются две области релаксации, обусловленные вращением α -метильных групп вокруг оси симметрии третьего порядка (130–165°К) и подвижностью метильных групп в самом олигомерном блоке (160–230°К). Однако характер изменения значений T_1 в области последнего минимума и его несимметричный вид указывают на проявление в этой температурной области нескольких процессов релаксации; по-видимому, после реализации γ' -процесса с повышением температуры постепенно начинается размораживание различных (вращательных, колебательных) движений самого олигомерного блока. В области 120–230°К у полимера МДП проявляется довольно глубокий минимум. Сопоставление его температурного положения с соответствующими областями проявления молекулярной подвижности в исходном олигомере МДП показывает, что этот релаксационный переход получен слиянием в основном двух процессов релаксации, а именно γ - и γ' -переходов. Процесс стеклования олигомера МДП (~290°К), как и в случае исследования методом ЯМР широких линий, наблюдается в области проявления соответствующего β' -процесса трехмерного полимера, полученного на основе данного ОЭА. С учетом частотной зависимости температурных положений проявления релаксационных переходов (известно, что сужение спектров ЯМР широких линий наблюдается при частотах резонирующих ядер 10^4 – 10^5 Гц , а соответствующие минимумы на температурной зависимости T_1 обычно проявляются при частотах корреляции $\sim 10^7 \text{ Гц}$) минимумы при ~310 и ~410°К в слу-

чае трехмерного полимера также относим к β' - и β -процессам релаксации соответственно. Процесс стеклования полимера МДП, определенный импульсным методом ЯМР, начинает проявляться при температурах выше 480° К.

На рис. 2 приведен спектр ЯМР высокого разрешения олигомера МДП при 296° К. Отнесение линий проводили на основании: 1) анализа опубликованных данных для метилметакрилата и других соединений, содержащих группы, аналогичные фрагментам молекулы МДП [3]; 2) сравнения

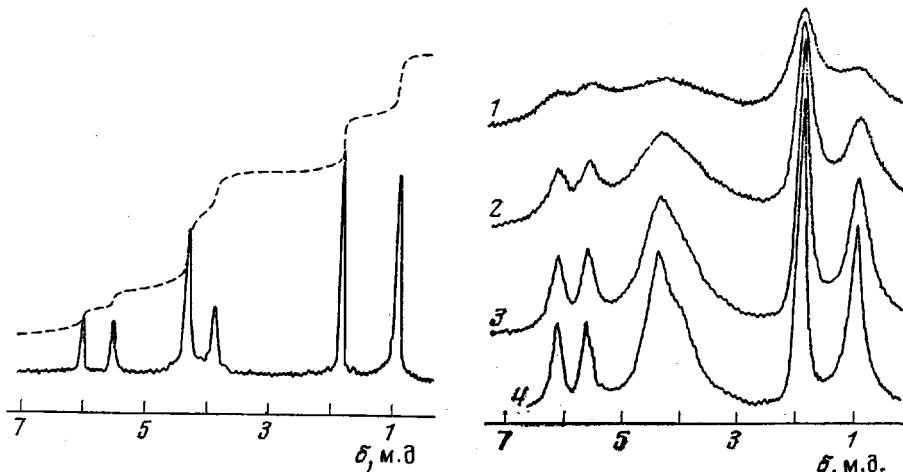


Рис. 2. Спектр ЯМР высокого разрешения олигомера МДП при 296° К

Рис. 3. Влияние температуры на форму линий спектра ЯМР высокого разрешения олигомера: 1 — 270; 2 — 276; 3 — 281; 4 — 286° К

интегральных интенсивностей, соответствующих каждой линии, поскольку площадь под линией поглощения пропорциональна числу протонов определенной молекулярной группы. Линия спектра при 1,80 м.д. относится к протонам α -метильной группы. Химические сдвиги при 5,52 и 6,03 м.д. принадлежат метиленовым протонам двойной связи в *транс*- и *цикло*-положениях по отношению к сложноэфирной группе соответственно. В случае метилметакрилата [4] характерны следующие значения δ для аналогичных протонов: 1,9, 5,49 и 6,03 м.д. Оценка химического сдвига олефиновых протонов по формуле: $\delta = \delta_0 + \sum_i z_i$, где δ_0 — сдвиг для этилена, z_i — инкременты константы экранирования (в нашем случае для *транс*- и *цикло*-положений), дает значения 5,49 и 5,98 м.д. при расчете с использованием значений z_i из работы [5] и 5,34 и 6,00 м.д. для значений z_i из работы [6]. Линия в спектре ЯМР высокого разрешения в области 4,31 м.д. соответствует протонам группы $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ олигомера МДП, а сигнал при 3,86 м.д., по-видимому, принадлежит протонам метиленовых групп, соседних с карбонатной группой и четвертичным атомом углерода. Сопоставление спектров, полученных для ряда ОЭА, показывает, что интенсивная линия с $\delta=0,9$ м.д. от сигнала ГМДС соответствует протонам CH_3 -группы в олигомерном блоке. Таким образом, из спектра ЯМР высокого разрешения (рис. 2) следует, что приписываемая ОЭА химическая формула соответствует действительности.

Для характеристики изменения молекулярной подвижности отдельных атомных групп с понижением температуры использовали значения ширины линии $\Delta\delta$, измеренные на половине высоты сигнала. При этом полагали, что $\Delta\delta$ в исследованном температурном интервале (от 296° К до температуры стеклования) определяется в основном интенсивностью диполь-

ных взаимодействий. Такое предположение справедливо, если пренебречь возможной мультиплетностью спектра ОЭА от спин-спинового взаимодействия неэквивалентных групп протонов. Наши результаты, а также данные работы [7] показали, что в изучаемом интервале температур тонкая структура в линиях спектров ЯМР ОЭА не наблюдается. Таким образом, ширина линий в спектрах ОЭА в основном определяется видом и интенсивностью молекулярной подвижности, что подтверждается существованием явной температурной зависимости $\Delta\delta$ (рис. 3 и 4). При понижении температуры образца линии спектра ЯМР высокого разрешения быстро,

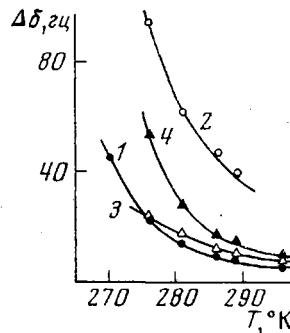


Рис. 4. Зависимость ширины линии $\Delta\delta$, отнесенной к различным группам в спектре ЯМР высокого разрешения, от температуры для олигомера МДП:
1 — α -метильные; 2 — CH_2CH_2 — группы; 3 — концевые группы ($=\text{CH}_2$); 4 — CH_3 -группы в олигомерном блоке

уширяются. Из рис. 3 и 4 следует, что молекулярная подвижность α -метильных групп затормаживается медленнее, чем группы $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Это вполне возможно, поскольку потенциал вращения CH_3 -групп меньше потенциала вращения протонсодержащих групп в олигомерном блоке. Линии от неэквивалентных винильных групп (рис. 4) сначала уширяются так же, как и линия α -метильных групп. Однако ниже 280° К наблюдается резкое уширение линии α -метильных групп, в то время как линия, соответствующая концевым группам, изменяется менее резко. Последнее подтверждает тот факт, что в области низких температур подвижность концевых групп олигомера МДП достаточно велика, и она также вносит определенный вклад в соответствующий релаксационный процесс, что указывает на правильность отнесения низкотемпературного минимума (80–115° К) на температурной зависимости T_1 в ОЭА к локальным движениям концевых групп (рис. 1, б). Аналогичное изменение подвижности концевых и α -метильных групп получено и для олигомера бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилоксиэтилен)окси [7]. Поскольку интенсивность линий протонов концевых групп невелика, определение $\Delta\delta$ при пониженной температуре затруднено. Ниже 270° К спектр ЯМР олигомера МДП не разрешается из-за сильного уширения линий. При этом надо полагать, что олигомер полностью теряет возможность трансляционной подвижности. Однако колебательные и вращательные движения отдельных элементов молекул олигомера при этом остаются, что подтверждается результатами, полученными методами ЯМР широких линий и импульсным для исследованного ОЭА ниже его области стеклования. В случае олигомера МДП интересно проследить за изменением подвижности α -метильных и CH_3 -групп олигомерного блока. Из результатов ЯМР широких линий и импульсного методов для исходного ОЭА вытекает, что релаксационный переход, обусловленный подвижностью CH_3 -групп в олигомерном блоке, проявляется при более высоких температурах, нежели переход, связанный с вращением α -метильных групп. Такое отнесение подтверждается и результатами исследования МДП методом ЯМР высокого разрешения, так как при понижении температуры линия (рис. 4), соответствующая CH_3 -группам олигомерного блока, уширяется сильнее по сравнению с линией для α -метильных групп.

Таким образом, комплексное исследование ОЭА различными методами ЯМР и сравнительный анализ результатов, полученных как для исходного образца МДП, так и его трехмерного полимера, позволило более однозначно интерпретировать релаксационные процессы, наблюдаемые в трехмерных полимерах.

Авторы благодарны И. И. Червину за помощь в экспериментальной работе.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
11 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Сивергин, С. М. Усманов, В. Т. Шашкова, А. А. Берлин, Ю. В. Зеленев, Plaste und Kautschuk, 23, 418, 1976.
2. А. А. Берлин, Ю. М. Сивергин, Т. Я. Кефели, Н. Л. Маршавина, Н. Б. Соколовская, Е. С. Алимпиева, Высокомолек. соед., A13, 2676, 1971.
3. Р. Байбл, Интерпретация спектров ЯМР, «Мир», 1969.
4. D. Chapman, P. D. Magnus, Introduction to Practical High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, London – New York. 1966.
5. U. E. Matter, C. Paseual, E. Pretsch, A. Press, W. Gimon, S. Ternheil, Tetrahedron, 25, 691, 1969.
6. S. W. Tobey, J. Organ. Chem., 34, 1281, 1969.
7. Б. Ф. Чубаев, И. В. Поганова, Л. А. Сухарева, Г. Н. Ященко, М. Р. Киселев, Высокомолек. соед., A16, 2565, 1974.