

УДК 541.64:539.199:543.422.23

**ИЗУЧЕНИЕ ОРИЕНТАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ В ВОЛОКНАХ  
ИЗ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО  
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

*Евдокимов А. М., Москалев В. В., Колонистов В. П.,  
Дрейзенштак Г. С.*

Обсуждены способы определения фактора ориентации полимерных цепей по спектрам ЯМР. Приведены спектры ЯМР и ориентационные зависимости параметров этих спектров для двух типов волокон из ПТФЭ – свежесформованных и термовытянутых. Фактор ориентации в кристаллических областях полимера больше для термовытянутых волокон, чем для свежесформованных. Отмечено наличие некоторой ориентации полимерных цепей и в аморфной фазе.

В последнее время опубликован ряд работ, посвященных изучению ориентированных полимеров на основе ПТФЭ методом ЯМР [1, 2]. Анизотропия второго момента сигнала ЯМР, т. е. зависимость второго момента  $M_2$  от угла  $\phi$  между осью вытяжки и вектором индукции магнитного поля исследовалась в работах [3–7]. Теоретический анализ анизотропии  $M_2$  для волокон из ПТФЭ был проведен для модели полимера с идеальной [3–5] и неполной [6, 7] ориентацией полимерных цепей относительно оси вытяжки. В последнем случае предполагалось, что распределение макромолекул по углам  $\phi$  между осью вытяжки и осями цепей описывается функцией Кратки [1].

На основе экспериментальных кривых  $M_2(\phi)$  сигналов ЯМР в достаточно ориентированных полимерах рассчитывают фактор ориентации полимерных цепей  $f$  [8, 9]

$$f = 1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2 \psi},$$

причем величина  $f$  определяется без введения априорной информации о функции распределения макромолекул по углам  $\psi$ . Величина  $\overline{\sin^2 \psi}$  оценивается на основе приближенной формулы

$$\overline{\sin^2 \psi} = \frac{\overline{M_2(\phi)} - \frac{1}{N} A_0(\phi)}{\frac{1}{N} A_2(\phi)}, \quad (1)$$

где  $N$  – число резонирующих ядер в мономерном звене;  $A_0(\phi)$ ,  $A_2(\phi)$  – коэффициенты, зависящие от конформации полимерной цепи, рассчитанные в работе [8]. Коэффициент  $A_0(\phi)$ , как и второй момент, является суммой внутримолекулярного вклада (от взаимодействия ядер, принадлежащих одной молекуле) и межмолекулярного вклада (от взаимодействия ядер данной молекулы с ядрами соседних молекул)

$$\frac{1}{N} A_0 = \frac{1}{N} A_0' + A_0''$$

Фактор ориентации можно также рассчитать в случае подвижных макроцепей, если характер их движения учитывается при расчете вторых моментов сигналов ЯМР.

В работах [10, 11] было показано, что при комнатной температуре в кристаллической фазе ПТФЭ существует вращение макромолекул вокруг оси вытяжки волокна. Это позволяет провести оценку фактора ориентации макроцепей при комнатной температуре, однако требует выделения из спектра ЯМР компоненты, обусловленной кристаллической фазой полимера. Из литературы известны различные методы разделения сигнала ЯМР [12–17]. Так, в методе Бергмана – Навотки считается, что форма широкой компоненты сигнала такая же, как и у сигнала, записанного при низких температурах [12]. В ряде работ форму линии широкой компоненты аппроксимируют некоторой функцией, например дублетом гауссовых кривых со смещенными относительно друг друга центрами [13]. В других сообщениях кривую, описывающую широкую часть сигнала ЯМР, составляют из трех кусков: на «крыльях» спектра ее форма соответствует экспериментальному сигналу ЯМР, в центре кривая достраивается с помощью специальной процедуры, например визуальным методом разделения сигнала [14, 15] или методом линейных анаморфоз [16, 17]. Визуальное разделение применяется только для сигналов ЯМР, в которых четко фиксируются шесть экстремумов на первой производной сигнала поглощения ЯМР. Метод линейных анаморфоз основан на сопоставлении наблюдаемой линии ЯМР с формой аппроксимирующей ее кривой в такой системе координат, где аппроксимирующая кривая становится прямолинейной. Точка, в которой эта линия – анаморфоза, построенная для исследуемого спектра, отклоняется от прямолинейности, считается координатой разделения узкой и широкой компонент сигнала ЯМР.

Характерной особенностью спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  фторсодержащих волокон является асимметрия формы сигнала вследствие химического сдвига широкой компоненты относительно узкой [18, 19]. Однако эта асимметрия не учитывалась ранее при расчете вторых моментов сигналов ЯМР. В данной работе разделение спектра ЯМР на компоненты проводилось с учетом химического сдвига резонанса. Цель же настоящей работы – исследование методом ЯМР ориентации макромолекул в волокнах из ПТФЭ.

Регистрацию спектров ЯМР проводили на модернизированном спектрометре РЯ-2301 с помощью датчика автодинного типа при комнатной температуре. Рабочая частота 30 МГц, амплитуда модуляции магнитного поля  $(5–6) \cdot 10^{-2}$  мТл, скорость изменения магнитного поля спектрометра 0,01 мТл/с. Исследованы два типа образцов – свежесформованные нити и термовытянутые при температуре 330–335° волокна. Волокна из ПТФЭ получали по методу [20]. Обработку экспериментальных данных и введение поправок при расчете вторых моментов сигналов ЯМР  $^{19}\text{F}$  проводили стандартным способом [1]. Погрешность измерения угла  $\phi$  не превышала 2–3°.

На рис. 1 приведены производные линии поглощения ЯМР для разных ориентаций ПТФЭ-волокон в магнитном поле. Тот факт, что спектры ЯМР состоят из двух, существенно различающихся по ширине линий, наиболее ярко проявляется для термовытянутого образца, причем лучше всего линии разделяются в том случае, когда ось волокна совпадает с направлением магнитного поля. Однако низкотемпературная форма спектра ЯМР не совпадает с формой широкой компоненты. Это означает [10, 11], что подвижность молекул имеется в обоих фазах полимера, но в фазе, дающей узкую линию, движение имеет более сложный характер, чем вращение вокруг какой-то определенной оси, в то время как в фазе, дающей широкую линию, вращение происходит вокруг оси, близкой по направлению к оси волокна. Метод визуального разделения не пригоден для определения широкой компоненты, поскольку шесть экстремумов на производной линии поглощения ЯМР наблюдаются лишь для термовытянутого волокна при  $\phi$ , близких к нулю. По этой причине для разделения линий был использован метод линейных анаморфоз. Величина химического сдвига определялась из выражения

$$B_0 = \frac{1}{2}(y_2 - y_1),$$

где  $y_1$  и  $y_2$  – отклонения магнитного поля от резонансного значения, соответствующие равным значениям сигнала на «крыльях» спектра. Резуль-

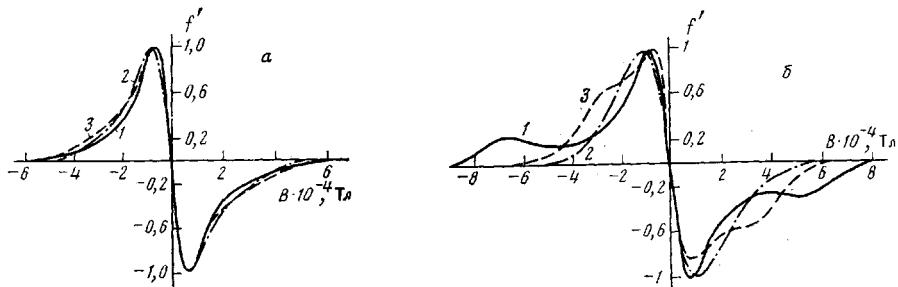


Рис. 1. Форма линии ЯМР для свежесформированного (а) и термовытянутого волокна (б) при  $\phi=0$  (1),  $55$  (2) и  $90^\circ$  (3)

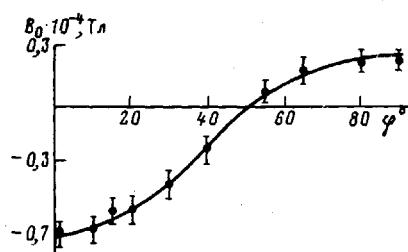


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость смещения широкой компоненты относительно узкой от ориентации термовытянутого волокна в магнитном поле

Рис. 3. Линейные анаморфозы спектра ЯМР свежесформованного волокна при  $\phi=90^\circ$ . Левая шкала соответствует гауссовой кривой, правая — лоренцевой. На оси абсцисс 10 усл. ед. соответствуют 4,4 Гц

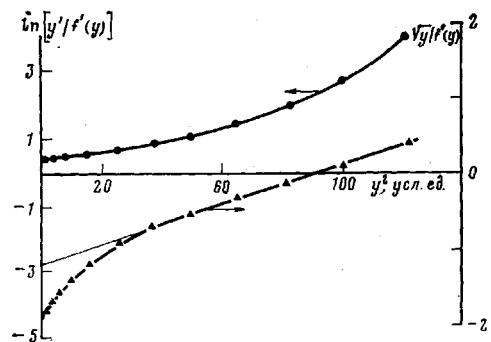


Рис. 3

таты измерений анизотропии химического сдвига представлены на рис. 2. Сдвиг экстремален при параллельной ориентации волокна в магнитном поле (угол между осью волокна и вектором напряженности магнитного поля  $\phi=0^\circ$ ). Изменение ориентации от  $\phi=0$  к  $\phi=55^\circ$  ведет к уменьшению абсолютной величины сдвига. При угле, близком к «магическому», величина смещения становится равной нулю. Дальнейшее увеличение угла  $\phi$  до  $90^\circ$  сопровождается ростом химического сдвига, причем знак его изменяется.

На рис. 3 в качестве примера представлены линейные анаморфозы спектра ЯМР свежесформованного волокна при  $\phi=90^\circ$ . Эти кривые рассчитывались относительно центра широкой компоненты, определенного из графика, показанного на рис. 2. Линейные анаморфозы вычислялись в координатах

$$\sqrt{y/f'(y)} - y^2 \text{ и } \ln[y/f'(y)] - y^2,$$

где  $f'(y)$  — ордината первой производной спектра ЯМР. В этих координатах линейны соответственно функции Лоренца и Гаусса. Из рис. 3 видно, что лоренцева анаморфоза является прямой линией вблизи начала координат, а гауссова — наоборот, прямолинейна на «крыльях» спектра. Предположив, что и в центре спектра форма широкой компоненты не отличается от гауссовой, можно разделить спектр на компоненты продолжением гауссовой анаморфозы до пересечения с осью ординат. Узкая компонента при этом получается вычитанием широкой из общего спектра.

На рис. 4 в качестве примера показаны результаты разложения спектра, приведенного на рис. 3. Видно, что метод линейных анаморфоз позво-

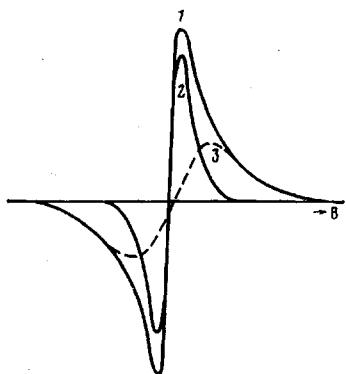


Рис. 4

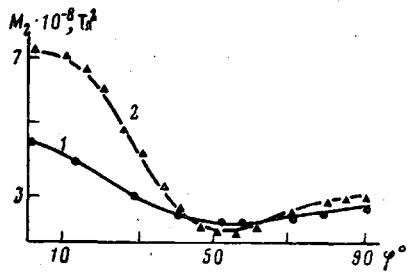


Рис. 5

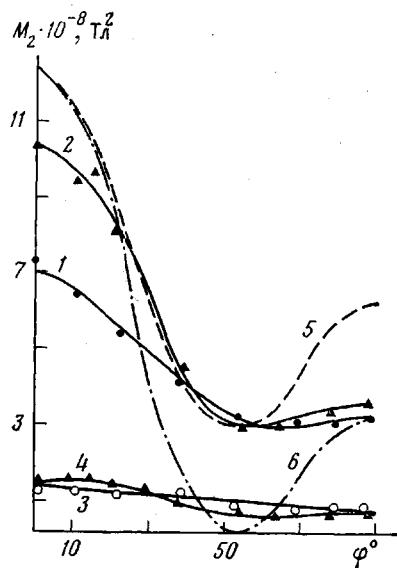


Рис. 6

Рис. 4. Пример разложения исходного спектра ЯМР (1) на компоненты (2, 3) для свежесформованного волокна при  $\phi=90^\circ$

Рис. 5. Ориентационные зависимости вторых моментов линий ЯМР свежесформованного (1) и термовытянутого ПТФЭ-волокна (2)

Рис. 6. Ориентационные зависимости вторых моментов компонент линий ЯМР ПТФЭ-волокон: 1 - широкая компонента свежесформованного волокна, 2 - термовытянутого, 3 - узкая компонента свежесформованного волокна, 4 - термовытянутого, 5 - теоретическая зависимость второго момента идеально ориентированной жесткой решетки ПТФЭ, 6 - зависимость, рассчитанная с учетом подвижности макромолекул

ляет четко разделить спектр ЯМР с двумя экстремумами на его первую производной. При этом широкая компонента имеет гауссову форму, а узкая — лоренцеву, правда, с обрезанными «крыльями». Спектры термовытянутого волокна при  $\varphi=0$  и  $10^\circ$  имели форму широкой линии, заметно отличающуюся от гауссовой, разделение их проводили визуальным методом.

Экспериментальные кривые  $M_2(\varphi)$  исследованных волокон представлены на рис. 5. В обоих случаях величина второго момента зависит от положения образца в магнитном поле. Обе кривые содержат одинаковые минимумы, равные  $2 \cdot 10^{-8} \text{ Тл}^2$ . Близки значения вторых моментов для обоих образцов и при  $\varphi=90^\circ$ . Для свежесформованного волокна  $M_2(90^\circ) = -2,7 \cdot 10^{-8}$ , для термовытянутого —  $3,0 \cdot 10^{-8} \text{ Тл}^2$ . Наибольшее различие вторых моментов наблюдается при угле  $\varphi=0^\circ$ . Для вытянутого волокна  $M_2(0^\circ)=6,8 \cdot 10^{-8} \text{ Тл}^2$ , для свежесформованного образца —  $-4,4 \cdot 10^{-8} \text{ Тл}^2$ . Кривая  $M_2(\varphi)$  исходного образца носит более сглаженный характер в отличие от зависимости  $M_2(\varphi)$  термовытянутой нити. Это обстоятельство указывает на большую степень ориентации макромолекул в вытянутом волокне по сравнению с исходной нитью.

Расчеты вторых моментов отдельно для узких и широких линий показали, что узкие линии имеют слабую анизотропию второго момента (рис. 6, кривые 3, 4). Это объясняется отсутствием существенной ориентации полимерных цепей в аморфной фазе исследуемых ПТФЭ-волокон. Однако нельзя считать аморфную фазу полностью изотропной. Возможно, что в аморфных областях полимера ориентация, достаточная для наблюдения

ее методом ЯМР, достигается при определенных условиях, например при специальной длительной вытяжке волокна. На высокую молекулярную подвижность в аморфной фазе указывают низкие значения вторых моментов узких линий. Максимальная величина второго момента узкой компоненты исходного образца равна  $1,2 \cdot 10^{-8}$ , термовытянутого —  $1,5 \cdot 10^{-8}$  Тл<sup>2</sup>. Угловые зависимости вторых моментов широких компонент спектров ЯМР ПТФЭ-волокон в целом повторяют ход зависимостей  $M_2(\phi)$  наблюдаемых линий ЯМР (рис. 6, кривые 1, 2). Но как и следовало ожидать,  $M_2(\phi)$  широких компонент выражены сильнее по сравнению с угловыми зависимостями суммарных спектров. Максимальное значение второго момента широкой компоненты для свежесформованного волокна составляет  $7,0 \cdot 10^{-8}$ , для термовытянутой нити —  $10,5 \cdot 10^{-8}$  Тл<sup>2</sup>. Минимальные значения вторых моментов широких компонент совпадают и равны  $3,0 \cdot 10^{-8}$  Тл<sup>2</sup>.

Для расчета факторов ориентации необходимо определить коэффициенты  $A_n$  в формуле (1). Эти коэффициенты вычисляли для структурной модели ПТФЭ, предложенной в работе [18]: длина С—F-связи 1,36 нм, F—С—F-связь имеет угол 108,5°, расстояние F—F в группе С—F<sub>2</sub> равно 22,1 нм. Структура ПТФЭ очень близка к простому зигзагу. Для упрощения расчетов допускали, что угол разворота соседних групп CF<sub>2</sub> равен π и считали, что атомы CF<sub>2</sub> лежат в плоскости, перпендикулярной оси макромолекулы. В рассматриваемой модели макромолекул мономерное звено содержит четыре ядра фтора ( $N=4$ ). Взаимодействия пар ядер, удаленных друг от друга на 50 нм и более не учитывались. На рис. 6 (кривая 5) представлена теоретическая зависимость второго момента от угла φ:

$$\frac{1}{N} A_0(\phi) - \text{для идеально ориентированной жесткой решетки ПТФЭ.}$$

Мы также рассчитали зависимость  $M_2(\phi)$  по формуле Гутовского — Пейка [21] для вращающихся вокруг своей оси макромолекул ПТФЭ (рис. 6, кривая 6). Обе кривые совпадают при углах φ, близких к нулю. Это согласуется с теоретическими выводами, согласно которым вращение макромолекул не отражается на втором моменте, если φ=0°. При углах φ>55° наблюдается наибольшее расхождение расчетных зависимостей  $M_2(\phi)$ . Экспериментальные точки на рис. 6 при φ>55° лежат ближе к кривой, рассчитанной для вращающихся цепей. Это подтверждает наличие вращения макромолекул в жесткой фазе ПТФЭ-волокон и подчеркивает большое влияние подвижности на второй момент при углах φ, близких к 90°. В действительности из-за неполной ориентации полимерных цепей подвижность влияет на величину второго момента при всех φ, но это влияние минимально при углах φ<20°.

Величину межмолекулярного вклада во второй момент  $A_0''$  в аморфных и частично-кристаллических полимерах нельзя рассчитать точно, поскольку неизвестно взаимное расположение макромолекул. Согласно работам [8, 9],  $A_0''$  для полимеров с линейной структурой типа ПТФЭ и ПВС равна приблизительно 20% от общей величины второго момента. Этот критерий и использовался для оценки межмолекулярного вклада при расчете  $f$ . Вычисленные значения факторов ориентации для свежесформованного и термовытянутого образцов составили соответственно 0,60 и 0,80. Абсолютная погрешность оценки фактора  $f$  определяется, главным образом, погрешностью вычисления экспериментального второго момента и погрешностью оценки межмолекулярного вклада. Ошибкой измерения угла φ, а также некоторой непараллельностью волокон в образце можно пренебречь на фоне указанных выше погрешностей. Тогда погрешность оценки фактора ориентации составляет ±0,05.

Таким образом, согласно описанной в данной работе методике расчета степени ориентации, учитывающей анизотропию химического сдвига ядер <sup>19</sup>F, исходная ПТФЭ-нить обладает достаточно высокой ориентацией макрочепей в кристаллических областях, которая увеличивается с ростом кратности вытяжки волокна. Результаты, получаемые методом ЯМР, указывают также на слабую анизотропию сигналов ЯМР, ответственных за аморфные области полимеров, что свидетельствует о слабой ориентации

полимерных цепей в аморфной фазе. Можно полагать, что при определенных условиях вытяжки волокна можно оценивать степень ориентации и в этой фазе полимера.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Евдокимов А. М., Кольцов А. И., Улина В. В. Применение метода ЯМР в изучении ориентированных полимеров. М.: НИИТЭХИМ, 1979. 28 с.
2. Слоним И. Я., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1966. 339 с.
3. McCall D. W., Slichter W. P. J. Polymer Sci., 1957, v. 26, № 113, p. 171.
4. Powles J. O. Polymer, 1960, v. 1, № 2, p. 219.
5. Цванкин Д. Я., Федин Э. И. Журн. структ. химии, 1962, т. 3, № 1, с. 101.
6. Jamagata K., Hirota S. J. Appl. Phys. Japan, 1961, v. 30, № 4, p. 261.
7. Jamagata K. J. Appl. Phys. Japan, 1962, v. 31, № 5, p. 395.
8. Кольцов А. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1966. 21 с.
9. Кольцов А. И., Волькенштейн М. В. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 2, с. 250.
10. Hyndman D., Origlio A. F. J. Polymer Sci., 1960, v. 46, № 147, p. 259.
11. McCall D. W., Douglass D. C., Falcone D. R. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, № 4, p. 998.
12. Bergmann K., Nawotki K. Kolloid-Z., 1967, B. 219, № 2, p. 132.
13. Pronadi H., Manuel A. J. Polymer, 1980, v. 21, № 3, p. 303.
14. Wilson C. W., Pake G. E. J. Polymer Sci., 1953, v. 10, p. 503.
15. Слоним И. Я. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 8, с. 1379.
16. Нейман Н. Б., Лихтенштейн Г. И., Константинов Ю. С., Карпец Н. П., Урман Я. Г. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 11, с. 1706.
17. Rakos M., Varga Z., Simo R. Czechosl. J. Phys., 1968, v. 18, № 11, p. 1456.
18. Garroway A. W., Stalker D. C., Mansfield P. Polymer, 1975, v. 16, № 3, p. 161.
19. Евдокимов А. М., Москалев В. В., Доругина Т. С., Дрейзеншток Г. С., Таланов В. Л., Колонистов В. П., Перепелкин К. Е. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 332.
20. Варшавский В. Я. В кн.: Карбоцепные синтетические волокна. М.: Химия, 1973, с. 447.
21. Gutowsky H. S., Pake A. E. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, № 2, p. 163.

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
18.VII.1983

Ленинградский филиал Всесоюзного  
научно-исследовательского института  
искусственного волокна

## NMR STUDY OF ORIENTATION OF MACROMOLECULES IN POLYTETRAFLUOROETHYLENE FIBERS

*Yevdokimov A. M., Moskalev V. V., Kolonistov V. P.,  
Dreizenshtok G. S.*

### Summary

The methods of determination of the orientation factor of polymer chains from NMR spectra are discussed. The NMR spectra and orientational dependences of parameters of these spectra for two types of PTFE fibers – freshly formed and thermostretched – are presented. The orientation factor in crystalline regions of a polymer for thermostretched fibers is higher than for freshly formed. Some orientation of polymer chains in amorphous phase was also observed.