

УДК 541.64:543.422.23

**ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
В РЯДУ ПОЛИДИАЛКОКСИФОСФАЗЕНОВ**

Сокольская И. Б., Киреев В. В., Зеленев Ю. В.

Методом импульсного ЯМР в широком температурном интервале исследованы процессы молекулярной подвижности в ряду полидиалкоксифосфазенов с изменяющейся длиной боковой алкильной цепи. Определены характеристики ЯМР и произведена идентификация наблюдавшихся температурных переходов. Обнаружено влияние строения основной неорганической цепи на характер движения концевых метильных групп полидиалкоксифосфазенов. Показано, что основные особенности молекулярного движения в них определяются слабой зависимостью движений боковой и основной цепей благодаря повышенной гибкости последней.

Возросший в последние годы интерес к исследованию физических свойств элементоорганических полимеров, и прежде всего полифосфазенов, определяется как возможностью получения высокомолекулярных полимеров с двумя симметричными боковыми радикалами, присоединенными к атому фосфора (что не характерно для органических полимеров типа полиметакрилатов, полиакрилатов, простых и сложных полизэфиров и т. д.), так и обнаруженной способностью многих полифосфазенов образовывать жидкокристаллическую fazу в широком температурном интервале [1]. В органических полимерах большую и ценную информацию о строении, механизмах молекулярного движения, особенностях кинетики движения основной и боковой цепей, а также об их взаимодействии дало изучение рядов полимеров с последовательно увеличивающейся длиной боковой алкильной цепи — они представляют своего рода карту определенного класса полимеров [2, 3]. С учетом этого были изучены процессы молекулярной подвижности в ряду полифосфазенов для определения влияния основной неорганической цепи на характеристики этих процессов и вносимых ею изменений по сравнению с таковыми в известных рядах полимеров органического типа.

В настоящей работе исследовали ядерную магнитную релаксацию в ряду полидиалкоксифосфазенов (ПАФ), имеющих формулу $-[N=P(OC_nH_{2n+1})_2]_m$, где число атомов углерода в боковой алкильной цепи $n=1$ (ПМФ), 2 (ПЭФ), 4 (ПБФ), 6 (ПГФ), 8 (ПОФ), 12 (ПДФ). Такой выбор образцов позволил при минимальном количестве полимергомологов рассмотреть последовательное изменение свойств ПАФ, начиная от коротких боковых радикалов, наиболее сильно связанных с основной цепью, и кончая длинными боковыми радикалами, образующими при $n=12$ кристаллическую структуру за счет упорядочения этих боковых радикалов.

Все изученные полидиалкоксифосфазены были фракционированы (молекулярные массы M имели порядок 10^4 , 10^5 , 10^6); они представляли собой полностью замещенные линейные полимеры. Способы приготовления и контроля изученных полидиалкоксифосфазенов описаны в работах [4, 5].

Времена спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации измеряли на импульсном спектрометре с резонансной частотой 40 МГц для ядер водорода в температурном диапазоне 80–500 К. Для определения времени спада продольной намагниченности применяли импульсные последовательности $90^\circ - \tau - 90^\circ$ и $180^\circ - \tau - 90^\circ$. Поскольку во всех образцах ПАФ наблюдалось одно время T_1 , измерения в широком температурном интервале проводили более эффективным нулевым методом. При измерении $T_2 < 300$ мкс использовали форму кривой спада свободной индукции, при $T_2 > 300$ мкс — метод Карра — Парселла — Мейбума — Гилла. Во всех случаях, кроме ПДФ, измеряли время спада свободной индукции в e раз, т. е. $T_{2\text{ эф}}$. Только в ПДФ удалось выделить две экспоненты, соответствующие двум T_2 .

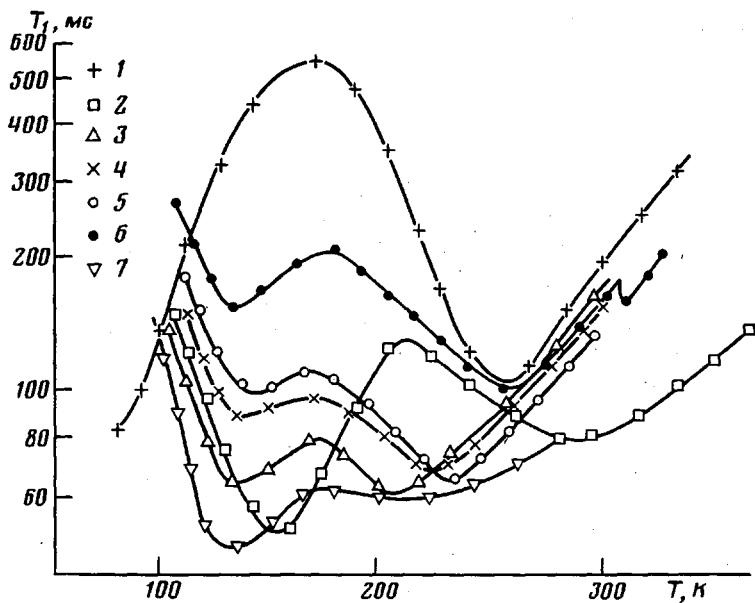


Рис. 1. Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации в ряду ПАФ. 1 – ПМФ, 2 – ПЭФ, 3 – ПБФ, 4 – ПГФ, 5 – ПОФ, 6 – ПДФ, 7 – БФ

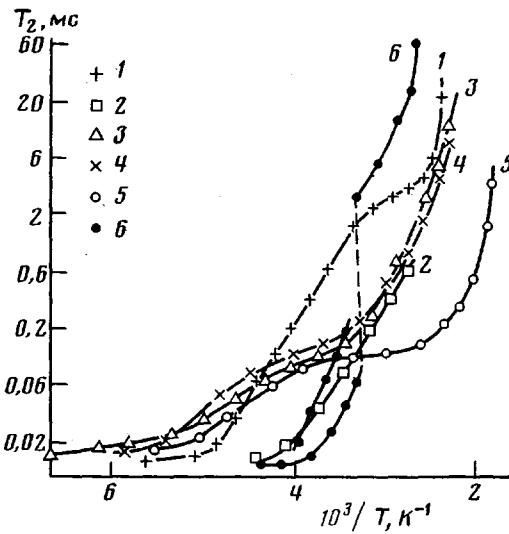


Рис. 2. Температурные зависимости времени спин-спиновой релаксации в ряду ПАФ ($M \sim 10^6$). 1 – ПМФ, 2 – ПЭФ, 3 – ПБФ, 4 – ПГФ, 5 – ПОФ, 6 – ПДФ

Температурные зависимости T_1 и T_2 в ПАФ приведены на рис. 1 и 2. Наиболее низкотемпературная область спин-решеточной релаксации (δ -релаксация) наблюдалась в первом гомологе ряда ПМФ при температуре ~ 70 К. Подобный процесс отмечен в некоторых органических [6] и неорганических [7] полимерах с концевой метильной группой в боковой цепи. В работе [6] такой переход связывали с вращением группы CH_3 , вокруг оси симметрии третьего порядка, проходящей через связь $\text{C}-\text{O}$ или $\text{C}-\text{C}$ (если связь $\text{C}-\text{C}$ соседствует с двойной связью), хотя в полидиметилсилоксане [7] низкотемпературная область δ -релаксации проявлялась и при движении группы CH_3 , непосредственно присоединенной к основной цепи. В этом случае свободное вращение обеспечивалось, по-видимому, за счет большей длины связи $\text{Si}-\text{C}$, а также высокой гибкости основной полимерной цепи. В ПМФ же наличие области δ -релаксации обусловливает оба фактора – высокая гибкость основной цепи и присутствие кис-

породного шарнира. Энергия активации этого процесса, рассчитанная из наклона зависимости $\lg T_1$ — обратная температура составляет 2,2 кДж/моль.

Следующая область релаксации наблюдалась во всех остальных членах ряда ПАФ при 130–140 К (при 160 К в ПЭФ) и обозначена нами как γ -переход (рис. 1). Как показали исследования, наличие γ -перехода и его температура практически не зависят от молекулярной массы полимера, длины бокового радикала (при $n \geq 2$) и способа присоединения его к главной цепи, так как при замене кислородного шарнира на аминогруппу γ -переход также проявляется на температурной зависимости T_1 в той же области температур [8]. Следовательно, γ -минимум T_1 обусловлен присутствием именно концевых метильных групп и связанных с ними метиленовых групп в боковой цепи ПАФ аналогично рядам органических полимеров, где отсутствие метильных или метиленовых групп приводило к исчезновению γ -минимума T_1 . Значения «кажущейся» энергии активации γ -перехода E_γ , найденные из зависимости $\lg T_1$ — обратная температура в минимуме T_1 , приведены в таблице. Они меньше, чем E_γ в низкомолекулярных n -алканах (10,5–15,1 кДж/моль). Учитывая, что в ПАФ существует широкий спектр времен диэлектрической релаксации [9], можно привести в соответствие полученные значения E_γ с барьером заторможенного внутреннего вращения в n -алканах. Однако при подобном сравнении следует учитывать, что размеры кинетических единиц в этих двух случаях могут отличаться.

Из рис. 1 следует, что в области γ -релаксации значения T_1^{\min} возрастают в ряду ПАФ с увеличением длины боковой алкильной цепи. Применение к рассматриваемому ряду модели спиновой диффузии Андерсона — Слихтера [10] позволило выявить следующую особенность движения концевых метильных групп в ПАФ. Представленную на рис. 3 зависимость времени спин-решеточной релаксации от относительного содержания метильных протонов в ПАФ можно аппроксимировать прямой линией. Однако в отличие от ранее изученных рядов органических полимеров со сходными боковыми цепями и n -алканов [11, 12] прямая в ПАФ не проходит через нуль при $N/N_{\text{сн}} \rightarrow 0$. Это обстоятельство не позволяет провести корректное сравнение времен T_1 для одной изолированной метильной группы, рассчитанных из наклона аналогичных зависимостей в остальных рядах органических полимеров и ПАФ. Причину такого от-

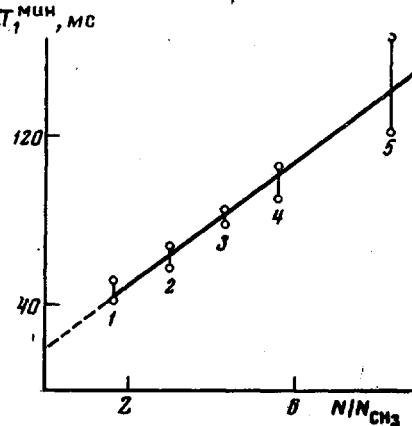


Рис. 3. Зависимость времени спин-решеточной релаксации T_1 от обратной доли метильных протонов в боковой цепи ПАФ. 1 — ПЭФ, 2 — ПБФ, 3 — ПГФ, 4 — ПОФ, 5 — ПДФ. Точками отмечены крайние значения T_1 для фракций с различными молекулярными массами

Температуры и энергия активации процессов ЯМР-релаксации в ПАФ

Полимер	γ -процесс		$\alpha\beta$ -процесс	
	$E_\gamma, \text{кДж/моль}$	$T_\gamma, \text{К}$	$E_{\alpha\beta}, \text{кДж/моль}$	$T_{\alpha\beta}, \text{К}$
ПМФ	2,1	70	22,0	259
ПЭФ	8,8	155	10,0–16,0	233–258
ПБФ	4,6	130–140	9,0	211
ПГФ	6,7	130–140	11,0	223
ПОФ	7,1–9,2	130–140	12,0	228
ПДФ	5,0–11,0	130–140	12,0	268

Примечание. Интервал значений T и E приведен для полимеров, где наблюдали существенную зависимость этих величин от M .

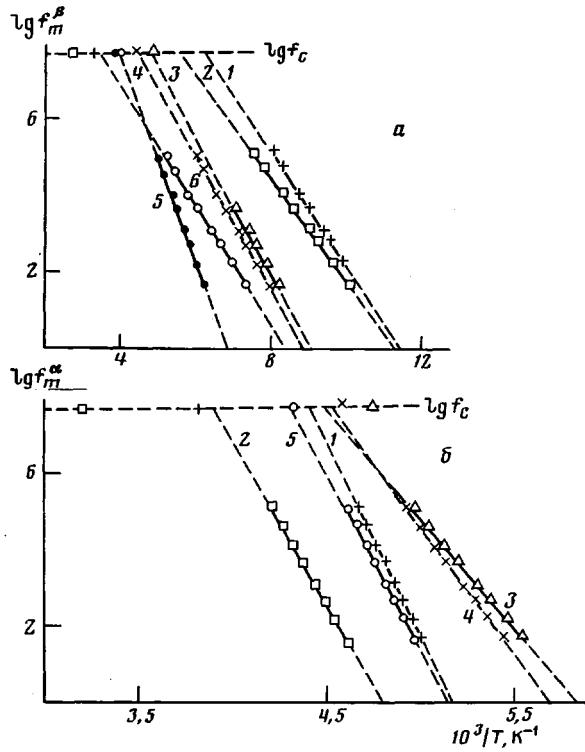


Рис. 4. Сравнение температурных зависимостей наивероятнейших частот диэлектрической релаксации α - (a) и β -процессов (b) и наивероятнейшей частоты корреляции $\alpha\beta$ -процесса $f_c^{\alpha\beta}$. 1 – ПМФ, 2 – ПЭФ, 3 – ПБФ, 4 – ПГФ, 5 – ПОФ, 6 – ПДФ

личия в поведении концевых групп можно предположить в том, что движение метильных протонов не является единственным механизмом, дающим вклад в образование данного релаксационного процесса, а заметный вклад вносят в него и метиленовые протоны. С другой стороны, в ПАФ наблюдался более широкий спектр молекулярных движений, чем в сходных рядах органических полимеров [9]. По-видимому, это остается спрашивливым и для γ -процесса, о чем свидетельствует меньшее значение E_γ в ПАФ (таблица), чем в n -алканах, для которых $E_\gamma \sim 11$ кДж/моль [10]. Возможным фактором, приводящим к указанному отклонению, является искажение значений T_1^{max} , вызванное уширением спектра времен корреляции движения метильных протонов в ПАФ.

Как следует из рис. 1, все изученные ПАФ имели только по два минимума T_1 в доступной области температур вплоть до температуры их химического разложения в отличие от сходных рядов органических полимеров, где наблюдалось три перехода, причем наиболее высокотемпературный из них однозначно связывали с проявлением сегментальной подвижности [13]. Поэтому вопрос о природе второго (более высокотемпературного) минимума T_1 в ПАФ (при 210–300 К) оказался сложным. Примененное для него обозначение ($\alpha\beta$ -переход) не соответствует обычно принятой терминологии (под $\alpha\beta$ -процессом обычно понимают процесс одностадийной релаксации при температурах существенно выше температуры стеклования T_c), а указывает лишь на неопределенность: локальная или сегментальная форма движения дает вклад в образование этого релаксационного перехода. Поскольку резонансные ядра ^1H находятся в ПАФ только в боковых алкильных цепях, существует две возможности: $\alpha\beta$ -переход может быть обусловлен переориентацией боковой цепи как целого или ее совместным движением с сегментами главной цепи.

Из таблицы следует, что в низших полимергомологах (ПМФ и ПЭФ) значения $T_{\alpha\beta}$ и $E_{\alpha\beta}$ наиболее высокие в ряду исследованных ПАФ. Одно-

временное сравнение температурных зависимостей частот диэлектрической релаксации α - и β -переходов (f_m^α и f_m^β) в ПАФ [9] и наивероятнейшей частоты корреляции $\alpha\beta$ -перехода ($f_c^{\alpha\beta}$) показывает, (рис. 4, а и б), что в ПМФ и ПЭФ $\alpha\beta$ -переход происходит при температурах, на 50–100° превышающих температуру размораживания в них сегментального движения, что характерно для проявления кооперативных процессов в релаксационных спектрах органических полимеров со сходными боковыми алкильными цепями. В то же время в полимергомологах с более длинными боковыми радикалами (ПБФ – ПОФ) появление $\alpha\beta$ -перехода несколько опережает начало сегментального движения ($f_c^{\alpha\beta} > f_m^\alpha$) или они совпадают ($f_c^{\alpha\beta} \approx f_m^\alpha$). Это дало основание предположить, что в ПМФ и ПЭФ $\alpha\beta$ -процесс обусловлен кооперативной формой движения, т. е. совместным движением основной и боковой цепей. Такое предположение хорошо согласуется с результатами работ [13, 14], где в исследованных рядах органических полимеров также отсутствовал в первых двух полимергомологах третий минимум T_1 , обусловленный переориентацией короткой боковой алкильной цепи как целого.

В отличие от ПМФ и ПЭФ в остальных членах ряда ПАФ основной вклад в образование области $\alpha\beta$ -релаксации вносит локальная форма движения – переориентация боковой цепи. Эту точку зрения подтверждают сравнение частот корреляции f_c и диэлектрической релаксации f_r , наличие зависимости T_2 от молекулярной массы в первых членах ряда ПАФ (ПМФ и ПЭФ), проявляющейся обычно при кооперативных видах движения, и отсутствие ее в ПБФ – ПОФ; отсутствие α -процесса на диэлектрических спектрах ПДФ (он затруднен кристаллизацией боковых цепей [9]) и отчетливое проявление $\alpha\beta$ -процесса на ЯМР-спектрах этого полимера (рис. 1 и 2). Не исключено, что начало сегментального движения в ПБФ – ПДФ тоже вносит вклад в образование $\alpha\beta$ -перехода, так как при частоте корреляции 64,8 МГц α - и β -процессы сближаются. Однако этот вклад, судя по приведенным данным, не является доминирующим и уменьшается в ряду ПБФ – ПДФ, поскольку в ПДФ, как указано, за образование $\alpha\beta$ -перехода может отвечать только переориентация боковых цепей.

Для проверки этого предположения нами была исследована спин-решеточная релаксация в низкомолекулярном бутоксифосфазене (БФ) $\text{O}=\text{P}(\text{OBu})_2-\text{N}=\text{P}(\text{OBu})_2-\text{N}=\text{P}(\text{OBu})_2-\text{OH}$, в котором сегментальная подвижность еще невозможна. Оказалось, что в БФ существует минимум T_1 при 210 К, как и $\alpha\beta$ -минимум в ПБФ, однако выраженный менее отчетливо (рис. 1). Следовательно, процесс, связанный с переориентацией боковых групп, проявляется и при длине цепи, меньшей сегмента. Поэтому следует признать доминирующим механизмом, ответственным за образование области $\alpha\beta$ -релаксации в высших гомологах ПАФ, движение боковой алкильной цепи.

Поскольку в ПАФ резонансные ядра находятся только в боковой цепи и не связаны непосредственно с главной цепью, процесс сегментального движения проявляется на спектрах ЯМР косвенно – посредством движения боковых групп, вовлеченных в совместное движение сегментами основной цепи. Обсуждаемое отсутствие в ПАФ отдельного сегментального процесса на температурных зависимостях T_1 свидетельствует о слабой передаче теплового движения основной цепи боковым ответвлениям. Начиная с четвертого члена ряда ПАФ, их движения становятся некоррелированными, что хорошо объясняет повышенную самостоятельность движения боковых цепей в ПАФ, выявленную по данным изучения в них диэлектрической релаксации [9]. Из сравнения поведения ПАФ и рядов органических полимеров с алкильными боковыми цепями становится очевидно, что причина отличий в их поведении заключается в свойствах основной неорганической цепи. По-видимому, именно высокая гибкость этой цепи в ПАФ [4] определяет слабую передачу ее теплового движения боковым группам, «развязку» движений при увеличении боковой цепи до $n=4$ и, как следствие этого, увеличение вклада структурообразования боковых цепей в характеристики процессов диэлектрической ре-

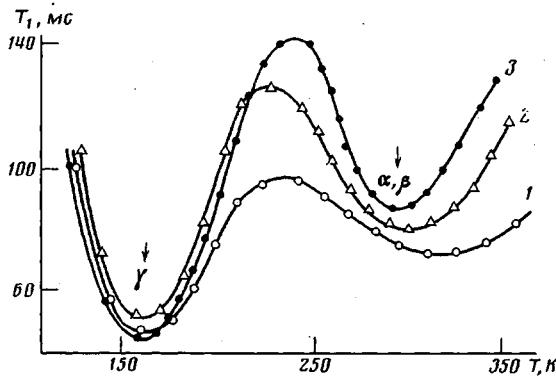


Рис. 5. Температурная зависимость T_1 для ПЭФ с $M \sim 10^6$
(1), 10^5 (2) и 10^4 (3)

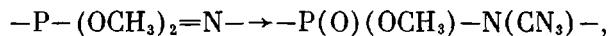
лаксации в них [9], начиная с самых коротких боковых алкильных радикалов по сравнению со сходными рядами органических полимеров.

Наличие температурных переходов, соответствующих по своему температурному расположению $\alpha\beta$ -переходам на зависимостях T_1 — температура, подтверждается также характером температурной зависимости T_2 в ПАФ (рис. 2).

Особого рассмотрения требует поведение второго полимергомолога, имеющего самые высокие T_1 и $T_{\alpha\beta}$ (рис. 1) в ряду, а также проявляющуюся только у него зависимость $T_{\alpha\beta}$ от молекулярной массы (рис. 5). Зависимость температуры $\alpha\beta$ -перехода от M еще раз подтверждает его сегментальный характер в ПЭФ, так как она проявляется (хотя и не всегда) в кооперативных формах движения в полимерах [15]. Эта зависимость может найти свое объяснение в концепции существования физической сетки зацеплений [16]. Если учесть, что в ПМФ существует некоторая упорядоченность основных цепей, а в остальных членах ряда ПАФ упорядоченная структура отсутствует (кроме ПДФ), то можно предположить наибольшую возможность переходов цепей именно в ПЭФ, так как в нем основные цепи могут располагаться на более близком расстоянии в ряду ПАФ, что следует из данных по рентгенографии ПАФ [17].

Полимеры с этильными радикалами в боковой цепи некоторых органических рядов также имели особенности молекулярной подвижности, для объяснения которых предполагали существование особого механизма их движения. Так, для поливинилацеталей [18], где второй гомолог обладал самой высокой T_α в ряду, было высказано предположение о необходимости подстройки R для облегчения движения основной цепи, а отсюда — и о существовании экстремального R, при котором движение наиболее затруднено. Кроме этих чисто качественных предположений в работе Слихтера и Мандела [6] была сделана попытка объяснения особого механизма движений, наблюдавшегося во втором полимергомологе ряда полиметакрилатов. Эти авторы показали, что для этильного радикала есть возможность более тесной связи с основной цепью за счет изгиба, позволяющего метильной группе приблизиться к основной цепи и занять положение, близкое к положению α -метильной группы. Так как метильные группы в α -положении имеют наиболее высокотемпературную область релаксации, обусловленную их заторможенным движением, а их присутствие увеличивает жесткость цепи и повышает T_α , с точки зрения данной концепции можно объяснить более высокие значения T_1 и $T_{\alpha\beta}$ в ПЭФ по сравнению с остальными членами ряда ПАФ.

Кроме рассмотренных процессов в двух полимерах ряда ПАФ (ПМФ и ПДФ) наблюдали также переходы, не имеющие релаксационного характера. Так, отмечено резкое изменение T_2 и T_1 в ПМФ при температуре ~ 430 К, которое может быть связано с протеканием фосфазен-фосфазановой перегруппировки вида



описанной для этого полимера в работе [4].

В ПДФ на температурных зависимостях T_1 и T_2 (рис. 1 и 2) при 305 К проявляется фазовый переход, обусловленный кристаллизацией длинных боковых алкильных цепей, наблюдавшийся также методами поляризационной микроскопии и диэлектрической спектрометрии в работе [9]. В ПДФ были выделены два времени T_2 ниже этой температуры (рис. 2) и определено, что доля метиленовых групп, входящих в кристаллические образования, в различных фракциях этого полимера составляет 50–60%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Деспер, Шнайдер, Бирс. В кн.: Жидкокристаллический порядок в полимерах. М.: Мир, 1981, с. 314.
2. Reimschuessel H. R. J. Polymer Sci. A-1, 1979, v. 17, № 8, p. 2447.
3. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1981.
4. Оллок Г. Фосфороазотистые соединения. М.: Мир, 1976.
5. Биттирова Ф. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1981.
6. Slichter W. P., Mandell E. R. J. Appl. Phys., 1959, v. 30, № 10, p. 1473.
7. Grapengeter H.-H., Rosfeld R., Offergeld H.-W. Colloid and Polymer Sci., 1980, v. 258, № 5, p. 564.
8. Киреев В. В., Митропольская Г. И., Коршак В. В., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Казанцева В. В., Голина С. И., Сокольская И. Б. Высокомолек. соед. Б., 1981, т. 23, № 9, с. 683.
9. Кочервинский В. В., Сокольская И. Б., Киреев В. В., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1275.
10. Andersson J. E., Slichter W. P. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 9, p. 3099.
11. Зарипов М. Р., Бильданов М. М., Кадиевский Г. М. Докл. АН СССР, 1969, т. 184, № 6, с. 1312.
12. Миндиляров П. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1979.
13. Михайлов Г. М., Шевелев В. А. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 11, с. 2442.
14. Slichter W. P. Nucl. magn. resonance, 1974, v. 4, № 1, p. 209.
15. Кузнецов Б. В., Марченко Г. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1777.
16. Turner D. T. Polymer, 1978, v. 19, № 7, p. 789.
17. Сокольская И. Б., Фрейдзон Я. С., Кочервинский В. В., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 2, с. 300.
18. Борисова Т. И. Дис. на соискание уч. ст. доктора физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1978.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
12.II.1985

NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION IN POLYDIALKOXYPHOSPHAZENES RANGE

Sokol'skaya I. B., Kireev V. V., Zelenov Yu. V.

Summary

The processes of molecular mobility in the range of polydialkoxyphosphazenes having various length of the side alkyl chain have been studied by the impulse NMR method in the wide temperature range. The NMR characteristics were determined and the observed temperature transitions were identified. The influence of the structure of the main inorganic chain on the character of motion of end methyl groups of polydialkoxyphosphazenes was found. The main features of molecular motion were shown to depend on the weak relation of motions of side and main chains due to elevated flexibility of the main chain.