

УДК 541.64:539.199:547.58

**ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
В ТРЕХМЕРНОМ ПОЛИМЕРЕ ДИАЛЛИЛТЕРЕФТАЛАТА
И ЕГО СОПОЛИМЕРАХ С АЛЛИЛОВЫМ ЭФИРОМ
БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ**

Усманов С. М., Сивергин Ю. М.

Методом ЯМР широких линий в продукте трехмерной полимеризации диаллилтерефталата обнаружены две области ядерной магнитной релаксации, обусловленные молекулярным движением олигомерного блока, основной вклад в которую вносит подвижность фенильных групп, и процессом стеклования. При увеличении доли диаллилтерефталата в составе его сополимера с аллиловым эфиром бензойной кислоты температура стеклования последнего сдвигается с 325 до 385 К, при этом увеличивается степень сшивания образца и значения энергии активации. Путем разделения двухкомпонентных спектров резонансного поглощения на узкую и широкую компоненты получены количественные характеристики изученных образцов при различных температурах.

Аллиловые производные широко используют при изготовлении полимерных изделий, например в качестве связующих при получении стеклопластиков, при изготовлении оптических изделий и т. д. Применение полимерных изделий при различных температурах требует знания релаксационных свойств этих материалов, но в случае трехмерных полимеров и сополимеров аллиловых производных температурная зависимость их релаксационных свойств мало изучена.

В настоящей работе изучали молекулярное движение в полимерах и сополимерах аллиловых производных с целью установления природы факторов, определяющих релаксационные процессы в них в широком интервале температур.

Исследовали трехмерный полимер диаллилтерефталата (ДАТФ) и образцы статистических сополимеров ДАТФ с аллиловым эфиром бензойной кислоты (АБК) при содержании АБК 9, 70, 50, 30 и 10%. С целью уточнения интерпретации экспериментальных результатов были изучены также исходные мономеры ДАТФ и АБК.

Исследование релаксационных свойств образцов аллиловых производных в диапазоне 77–470 К осуществляли методом ЯМР широких линий. Первые производные кривой поглощения записывали на ЯМР-спектрометре на частоте 16,3 МГц, а вторые ΔH_2^2 и четвертые ΔH_4^4 моменты линий спектров ЯМР рассчитывали графическим способом [1]. Чтобы спектр верно воспроизводил кривую поглощения, необходимо выполнение условия $\delta H \geq H_m$, а в случае невыполнения данного условия проводили анализ перемодулированной узкой компоненты линии спектра ЯМР согласно работе [2]. (Здесь H_m – амплитуда модуляции, а δH ширина линии спектра ЯМР измерена как расстояние между экстремумами первой производной кривой поглощения.)

На рис.1 приведены температурные зависимости ΔH_2^2 для сополимеров ДАТФ – АБК, а также для гомополимера ДАТФ. Для полимера ДАТФ наблюдаются две области релаксации, в которых изменяются величины ΔH_2^2 , а именно в интервале 235–290 К и выше 320 К.

С целью правильного отнесения кинетических переходов полимера ДАТФ к тем или иным механизмам релаксации были проанализированы литературные данные, соответствующие его линейному аналогу – аморфному ПЭТФ [3]. На основании сопоставления результатов для ПЭТФ с нашими данными можно предположить, что низкотемпературный β -переход (235–290 К) полимера ДАТФ обусловлен подвижностью фенильных групп

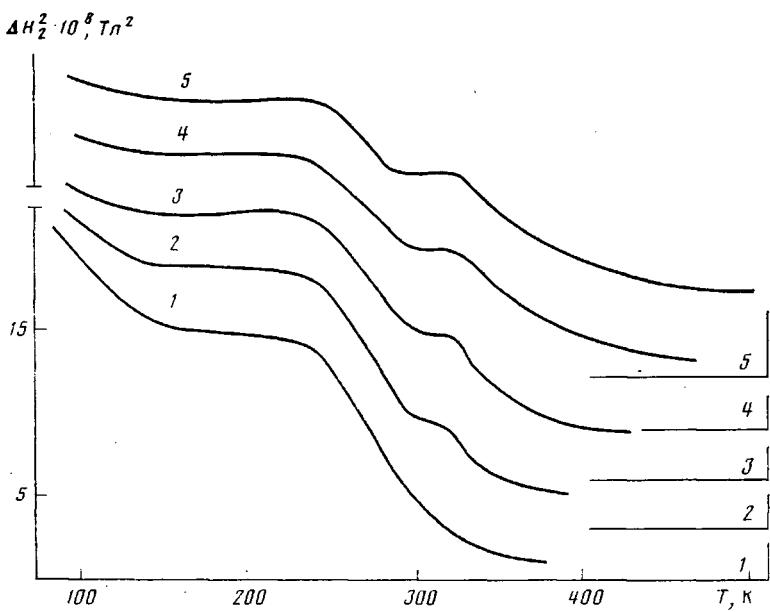


Рис. 1. Температурные зависимости величины второго момента спектров ЯМР широких линий ΔH_2^2 образцов ДАТФ – АБК. Содержание АБК в сополимерах 10 (1), 30 (2), 50 (3), 70 (4) и 100 вес.% (5)

в олигомерном блоке, а высокотемпературный – процессом стеклования (α -переход).

Исследование сополимеров известного строения представляет собой один из методов установления механизмов экспериментально наблюдаемых переходов. Как видно из рис. 1, для исследованных сополимеров наблюдается некоторое смещение β -перехода в сторону низких температур при увеличении содержания АБК и происходит более заметное уменьшение величины второго момента линии спектра ЯМР. Такую зависимость β -перехода от содержания АБК можно объяснить тем, что с увеличением содержания АБК уменьшается степень спшивания образцов и возрастает доля концевых групп, что обусловливает большую подвижность фенильных групп ДАТФ, причем из наших данных вытекает, что температура стеклования полимера АБК наблюдается в температурной области проявления β -перехода в случае гомополимера ДАТФ. Таким образом, в сополимерах ДАТФ – АБК слияние по крайней мере двух процессов релаксации в области проявления β -перехода приводит к заметному уменьшению ΔH_2^2 .

Поскольку с увеличением содержания АБК в составе сополимера возрастает доля концевых фенильных групп, более подвижных, чем соответствующие группы полимера ДАТФ, следует ожидать проявления движения этой группы в области более низких температур. Действительно, на температурной зависимости величины ΔH_2^2 для сополимера с 90%-ным содержанием АБК в интервале 85–150 К наблюдается низкотемпературный переход, обусловленный подвижностью указанных концевых фенильных групп, причем с уменьшением доли АБК в образце данный переход (β' -процесс) становится менее заметным, и у полимера ДАТФ в этой температурной области проявляется лишь некоторое увеличение значений ΔH_2^2 , что, по-видимому, связано с подвижностью концевых и непререагировавших групп в образце.

α -процесс в сополимерах ДАТФ – АБК зависит от относительного содержания соответствующих компонент. Как видно из рис. 1 и 2 положение данного перехода по температуре T_α при увеличении доли АБК в сополимере смещается в сторону низких температур, при этом величина второго момента уменьшается. В качестве T_α выбрана температура, соответствующая точке пересечения касательных к пологому и резко падающему участкам кривой температурной зависимости величины ΔH_2^2 в этой

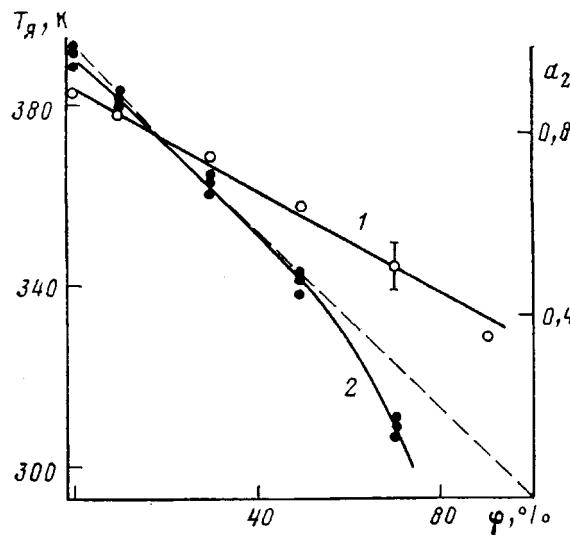


Рис. 2. Зависимость температуры резкого сужения линии ЯМР (1) и сополимеров ДАТФ – АБК от содержания АБК в образце; доли резонирующих ядер a_2 (2), описываемых гауссовой компонентой линий спектров ЯМР, от содержания ф АБК в образце при 296 К

области ЯМР [4]. При увеличении доли АБК в составе сополимера высокотемпературный α -процесс становится менее заметным и в образце с 90%-ным содержанием АБК полностью сливается с соответствующим β -процессом. Значения T_a , определенные по данным метода ЯМР широких линий (рис. 2), хорошо коррелируют с температурами стеклования T_c , обнаруженными для этих же образцов аллиловых производных термомеханическим методом [5].

Для исследованных образцов из температурных зависимостей величины ΔH_2^2 в наблюдаемых областях переходов были вычислены частоты корреляции v для соответствующих процессов молекулярного движения [6]. В области β -перехода как для гомополимера ДАТФ, так и для сополимеров ДАТФ – АБК удовлетворительно соблюдается линейная зависимость $\lg v = \varphi(1/T)$ по наклону которой были вычислены значения энергии активации E процессов релаксации. Например, для полимера ДАТФ энергия активации β -процесса равна 51,5 кДж/моль, что хорошо совпадает с соответствующими результатами для аморфного ПЭТФ [3, 5]. В случае сополимеров ДАТФ – АБК значения E для β -процесса, как и следовало ожидать, уменьшаются с увеличением доли АБК в образце от 51,5 до 25,1 кДж/моль (сополимер с содержанием АБК 90%). Зависи-

Температуры и значения энергии активации релаксационных процессов в сополимерах ДАТФ – АБК и исходных мономерах

Соотношение компонент в сополимере ДАТФ : АБК	T , К	E , кДж/моль	T , К	E , кДж/моль	T , К	E , кДж/моль
	β' -процесс		β -процесс		α -процесс	
100/0	90–160	–	235–290	51,5±2,1	383	81,7±2,4
90/10	90–160	–	230–290	39,4±2,1	378	58,7±2,1
70/30	85–155	–	230–295	36,8±1,6	369	55,6±2,0
50/50	85–150	14,2±2,8	225–295	33,9±1,6	358	52,3±2,9
30/70	80–145	11,8±1,6	220–300	29,7±1,2	344	50,8±4,2
10/90	80–140	10,5±1,3	выше 220	25,1±0,8	327	–
Мономеры						
ДАТФ	–	–	200–225	39,4±4,9	265	46,9±2,6
АБК	80–140	6,7±1,8	–	–	169	34,8±2,5

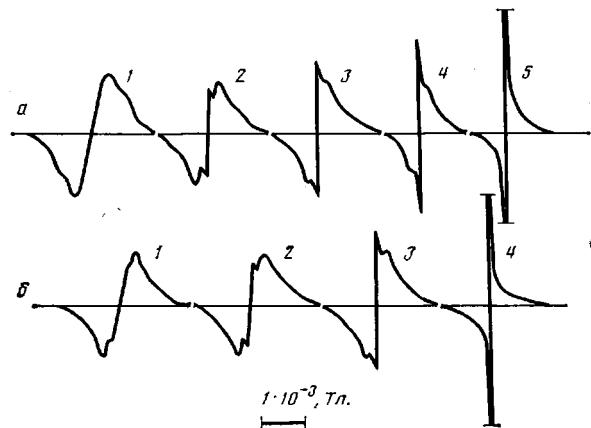


Рис. 3. Изменение формы линии спектров ЯМР полимера ДАТФ (а) и сополимера ДАТФ – АБК состава 10 : 90 (б) в зависимости от температуры: а: 1 – 193, 2 – 271, 3 – 294, 4 – 345, 5 – 457 К; б: 1 – 245, 2 – 235, 3 – 245, 4 – 281 К

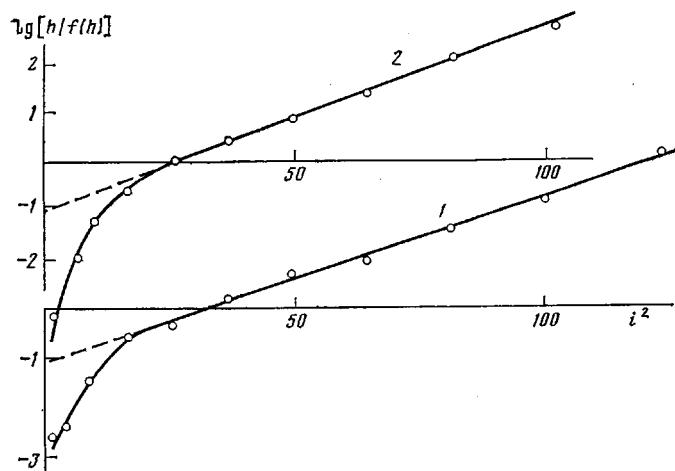


Рис. 4. Определение формы линии спектров ЯМР гомополимера ДАТФ (1) и сополимера ДАТФ – АБК состава 70 : 30 (2) при 296 К методом линейных анаморфоз. $h = 3,35 \cdot 10^{-5} i$ (Тл), где i – целые числа от 1 до n

мости $\lg v = \varphi(1/T)$ в области α -перехода для рассмотренных выше образцов несколько искривлены, а значения E , определенные в небольших температурных интервалах этих зависимостей, оказались заниженными, хотя и несколько уменьшались значения E при увеличении доли АБК в сополимере (таблица). Относительно низкие значения энергии активации α -процесса образцов аллиловых производных свидетельствуют о наличии спектра времен корреляции [4, 6].

Дополнительные сведения о релаксационных процессах в полимерных системах позволяет получить анализ формы линии спектра ЯМР, так как в температурных областях проявления переходов происходит значительное ее изменение [1]. В области > 220 К для полимера ДАТФ и выше 190 К для сополимера, содержащего 90% АБК, линии спектров ЯМР имеют сложную форму (рис. 3). В области, лежащей несколько выше температуры проявления β -процесса, у полимера ДАТФ появляется узкая компонента линии спектра ЯМР, что, по-видимому, связано с локальной подвижностью в главных макроцепях трехмерного полимера, однако до α -процесса интенсивность узкой компоненты возрастает незначительно. В спектрах сополимеров ДАТФ – АБК, полученных при комнатной температуре, интенсивность узкой компоненты растет с увеличением содержания АБК в образце. В области проявления α -перехода у всех исследо-

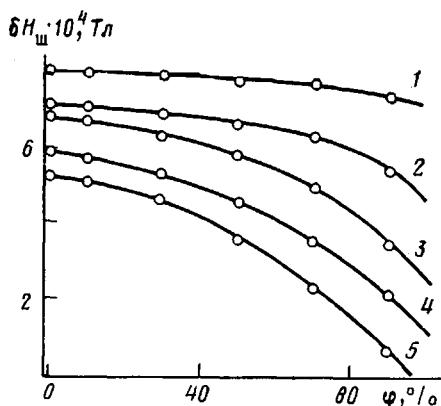


Рис. 5

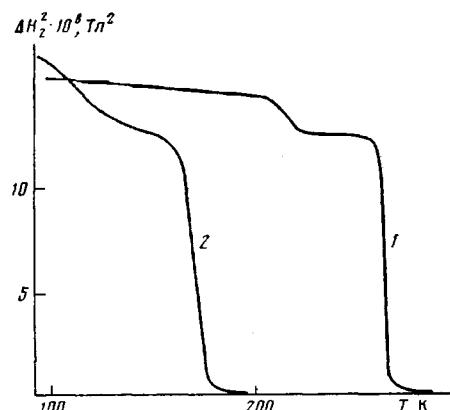


Рис. 6

Рис. 5. Ширина линии широкой компоненты $\delta H_{\text{ш}}$ спектров ЯМР сополимеров ДАТФ – АБК от содержания φ АБК при температурах 240 (1), 280 (2), 320 (3), 360 (4) и 400 К (5)

Рис. 6. Температурные зависимости величины второго момента линии спектров ЯМР для исходных мономеров ДАТФ (1) и АБК (2)

данных образцов интенсивность узкой компоненты при дальнейшем увеличении температуры также возрастает.

Для определения формы линии спектров ЯМР образцов аллиловых производных использовали метод линейных анаморфоз [7]. На рис. 4 приведены линейные анаморфозы линии спектров ЯМР полимера ДАТФ и сополимера ДАТФ – АБК при 296 К. Согласно работе [7], гауссова линия спрямляется в координатах $\lg[h/f(h)] - h^2$, а лоренцева линия – в координатах $[h/f(h)]^{1/2} - h^2$, где $f(h)$ – первая производная кривой поглощения $g(h)$. Из рис. 4 видно, что гауссова анаморфоза прямолинейна на «крыльях» спектра ЯМР. Продолжая гауссову анаморфозу до пересечения с осью ординат, можно разделить линию спектра ЯМР на узкую и широкую компоненты. Определение формы линии поглощения $g(h)$ образцов аллиловых производных в широком интервале температур показало, что широкая компонента во всех случаях удовлетворительно описывается функцией Гаусса. Узкая компонента изученных образцов не всегда имела лоренцеву форму.

Определенную информацию о форме резонансной линии поглощения содержат значения второго, четвертого и других моментов. Действительно [6], между вторым ΔH_2^2 и четвертым ΔH_4^4 моментами существует определенная связь, которая дает возможность предположить, что отношение четвертого момента к второму зависит от формы линии. Расчеты показывают, что для гауссовой кривой распределения отношение $\Delta H_4^4 / (\Delta H_2^2)^2$ равно 3,0.

Обработка экспериментальных спектров ЯМР образцов аллиловых производных показала, что значения отношения $\Delta H_4^4 / (\Delta H_2^2)^2$ в пределах 5–8% согласуются с расчетными, полученными для гауссовой линии. Поскольку в значения второго и четвертого моментов основной вклад вносит широкая компонента резонансной линии поглощения, последнее еще раз доказывает, что широкая компонента спектров ЯМР исследованных образцов действительно описывается гауссовой кривой.

Из зависимостей $\lg[h/f(h)]$ от h^2 были оценены значения ширины линии $\delta H_{\text{ш}}$ широкой компоненты линии спектров ЯМР сополимеров ДАТФ – АБК при различных температурах (рис. 5). Температурные зависимости $\delta H_{\text{ш}}$, полученные для каждого образца аллиловых производных, показывают, что в области проявления β' - и β -процессов происходит заметное сужение широкой компоненты линии спектров ЯМР, в то время как узкая компонента остается почти без изменения. Поскольку вклад узкой компоненты в величину ΔH_2^2 изученных образцов в достаточно широком интервале температур не превышает $3 \cdot 10^{-9}$ Тл², то вычисленные значе-

ния второго момента по формуле $\Delta H_2^2 = 1/4(\delta H)^2$ для гауссовой кривой поглощения удовлетворительно совпадают с экспериментально определенными значениями ΔH_2^2 .

Как известно [1], при медленном прохождении области резонанса и отсутствии эффектов насыщения доля протонов атомов водорода пропорциональна площадям под кривой поглощения или же при записи производных функций поглощения $f(h)$ — первым моментам. Путем разделения двухкомпонентных линий спектров ЯМР аллиловых производных на узкую и широкую компоненты были оценены соответствующие доли протонов. При этом одна симметричная половина производной двухкомпонентной линии спектра ЯМР может быть описана выражением

$$f_{\text{эксп}}(h) = a_1 f_1(h) + a_2 f_2(h),$$

где a_1 — доля подвижных протонов, относящихся к узкой компоненте $f_1(h)$; a_2 — доля протонов, описываемых широкой компонентой линии спектра ЯМР, т. е. гауссовой кривой $f_2(h)$, причем $a_1 + a_2 = 1$. Элементарные спектры $f_1(h)$ и $f_2(h)$ нормированы так, чтобы площади под спектрами поглощения были равны единице. На рис. 2 (кривая 2) приведена зависимость доли резонирующих ядер a_2 , описываемых широкой гауссовой компонентой от процентного содержания АБК в образце при 296 К. Как видно, когда содержание ДАТФ в сopolимере становится <40%, в области комнатных температур уже нет адекватного соответствия между долей ДАТФ в образце и расчетными значениями a_2 . Это связано с тем, что с увеличением доли АБК в составе сopolимера уменьшаются степень сшивания и плотность исследуемого образца.

С целью дополнительной проверки правильности отнесения переходов, наблюдавшихся у полимеров и сopolимеров аллиловых производных, к определенным механизмам релаксации было проведено исследование процессов молекулярного движения в исходных мономерах ДАТФ и АБК, так как оно помимо самостоятельного значения для последних позволит более ясно интерпретировать результаты, полученные для полимеров и сopolимеров на основе этих продуктов.

На рис. 6 приведена зависимость $\Delta H_2^2 = f(T)$ для исследованных мономеров. Резкое изменение величины второго момента, наблюдаемое в относительно узком интервале температур (260–270 К для ДАТФ и 160–175 К для АБК), связано с процессом кристаллизации данных жидкостей. Затем на температурной зависимости величины ΔH_2^2 у мономера ДАТФ в интервале 200–225 К проявляется еще один довольно четкий переход. Сопоставление температурной области проявления данного перехода с соответствующим β -переходом полимера ДАТФ показывает, что данный процесс также обусловлен подвижностью фенильных групп ДАТФ, причем положение этого низкотемпературного перехода у мономера несколько смешено в сторону низких температур, а β' -переход отсутствует. На температурной зависимости ΔH_2^2 мономера АБК при температурах <140 К наблюдается изменение величины второго момента линии спектров ЯМР. Этот низкотемпературный переход хорошо совпадает с соответствующим β' -переходом, наблюдаемым в сopolимере с 90%-ным содержанием АБК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Слоним И. Я., Любимов А. Н. ЯМР в полимерах. М., 1966. С. 120.
2. Bergmann K. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 8/9. P. 912.
3. Усманов С. М. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1979. 21 с.
4. Маклаков А. И., Пименев Г. Г. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 1. С. 107; А. 1968. Т. 10. № 3. С. 662.
5. Усманов С. М., Сивергин Ю. М., Сельская О. Г. М.—Деп. в ВИНИТИ № 3805-84. // РЖХим. 1984. № 18. С. 143.
6. Леше А. Ядерная индукция. М., 1963. с. 389.
7. Тихомирова Н. Н., Воеводский В. В. // Оптика и спектроскопия. 1959. Т. 7. № 7. С. 829.

Бирский педагогический
институт

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19.V.1986

**FEATURES OF MOLECULAR MOBILITY IN THREE-DIMENSIONAL
POLYMER OF DIALLYL TEREPHTHALATE AND ITS COPOLYMERS
WITH ALLYL ESTER OF BENZOIC ACID**

Usmanov S. M., Sivergin Yu. M.

S u m m a r y

In the product of three-dimensional polymerization of diallyl terephthalate two regions of the nuclear magnetic relaxation have been discovered using the wide-line NMR method. These regions are related with molecular motion of the oligomer block being mainly a result of mobility of phenyl groups and with the glass transition process. An increase of the diallyl terephthalate fraction in its copolymer with diallyl ester of benzoic acid is accompanied by displacement of T_g from 325 (for the ester) to 385 K and enhancing of the degree of crosslinking and of the activation energy values. The separation of two-component spectra of resonance absorption into the narrow and wide components permits to obtain the quantitative characteristics of samples under study for various temperatures.