

NMR-Untersuchungen über molekulare Bewegungsprozesse in Phenylensulfiden

J. Jurga*, H. Eckert und W. Müller-Warmuth

Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster

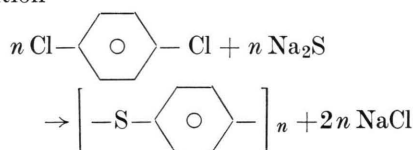
Z. Naturforsch. **34a**, 1216–1224 (1979); eingegangen am 12. September 1979

NMR Studies of Molecular Motions in Phenylene Sulfides

Internal motion in poly (p-phenylene sulfides) and in some low-molecular phenylene sulfides has been studied using NMR relaxation and broad line techniques. The relaxation rates T_1^{-1} in the laboratory frame at 30 or 15 MHz, and $T_{1\rho}^{-1}$ in the rotating frame at 45 kHz, and the second moments (or local fields or linewidths) have been measured over an extended range of temperatures for five different materials. For the polymers, the most important process has an activation energy of approximately 40 kJ/mole; it is ascribed to reorientational random oscillations of the phenylene groups, and it depends upon the detailed polymer structure. The origin of further processes of motion observed with activation energies of 20 and 11 kcal/mole is discussed. The rather narrow lines which occur in the NMR spectra at temperatures well above the glass transition are explained by the mobile fraction of chains of the non-crystalline regions.

1. Einführung

Das erstmalig von Grenvesse [1] beschriebene Poly-p-Phenylensulfid (PPS) wird heute nach der Reaktion



von der Firma Phillips Petroleum Company (USA) dargestellt und unter dem Handelsnamen Rytan® vertrieben. Je nach den Reaktionsbedingungen erhält man lineares Kettenpolymer (Handelsbezeichnung PPS V-1), in unterschiedlichem Maße quervernetzte Fraktionen (PPS P-2, P-3, P-4) oder quervernetzte Polymere niederen Kristallinitätsgrades (PPS R-6). Das mittlere Molekulargewicht liegt zwischen 2000 und 10000 [2].

Die Struktur des PPS V-1 wurde von Tabor und Mitarb. untersucht [3]. Das Poly-Phenylensulfid hat eine orthorhombische Elementarzelle ($a = 8,67 \text{ \AA}$, $b = 5,61 \text{ \AA}$ und c (Faserachse) $= 10,26 \text{ \AA}$), die vier Monomereinheiten enthält. Die Raumgruppe ist Pbcn-D_{2h}^{14} . Zwei Molekülketten laufen durch die Elementarzelle hindurch, eine durch das Zentrum und die andere durch eine Ecke. Die Schwefelatome

der Kette sind in Zickzackform in der (100)-Ebene angeordnet. Die Ebenen der Phenylengruppen bilden alternierend Winkel von $+45^\circ$ und -45° zur (100)-Ebene. Der Bindungswinkel des Schwefels beträgt etwa 110° .

In der Literatur sind zahlreiche Eigenschaften der PPS wie Schmelzpunkt, Transformationstemperatur, mechanische Festigkeit, thermische Stabilität, Isolationseigenschaften etc. beschrieben worden [4–10]. Über die molekulare Dynamik ist wenig bekannt. Messungen der viskoelastischen Eigenschaften [11] und der dielektrischen Relaxation [12] liefern verschiedene Relaxationsmechanismen, die vermutlich mit Oszillationsbewegungen der Phenylengruppen zusammenhängen. Eine quantitative Interpretation dieser Ergebnisse macht Schwierigkeiten. Es erschien daher wünschenswert, weitere Untersuchungsmethoden einzusetzen.

Eine neue Möglichkeit für die Untersuchung der Polymere im festen Zustand liefert die Anwendung der Kernresonanzspektroskopie. Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 im Laborkoordinatensystem und $T_{1\rho}$ im rotierenden Koordinatensystem geben Auskunft über die molekulare Dynamik der Ketten oder ihrer Glieder. Die Messungen der zweiten Momente der Resonanzlinie M_2 informieren über die Struktur. Die Temperaturabhängigkeit von M_2 bzw. die der Breite der ^1H -Resonanzlinie kann infolge Ausmittelung von magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ebenfalls Aufschlüsse über thermisch angeregte Bewegungs-

* Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Budowy Maszyn Zakład Tworzyw Sztucznych, Poznań/Polen.

Reprint requests to Prof. Dr. W. Müller-Warmuth, Schloßplatz 4, D-4400 Münster.

0340-4811 / 79 / 1000-1216 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

prozesse liefern. Im Unterschied zu mechanischen und dielektrischen Untersuchungen führen Kernresonanzexperimente an Polymeren vielfach zu getrennten Daten für kristalline und amorphe Phasen [13–15].

Gegenüber den mechanischen und dielektrischen Verfahren besitzt die NMR-Relaxationsspektroskopie zudem den Vorteil, auch lokal begrenzte Beweglichkeiten empfindlich anzeigen zu können. Die lokal beweglichen Gruppen stellen Relaxationszentren dar, zu denen die Spinenergie der starren Umgebung diffundieren kann.

Die vorliegende Arbeit umfaßt temperaturabhängige Messungen der ^1H -NMR-Spektren sowie temperatur- und frequenzabhängige Messungen der Relaxationszeiten an Phenylensulfiden. Die allgemein für Polymere charakteristische Vielfalt von Bewegungsmechanismen legt systematische Untersuchungen unter der Variation von Kenngrößen des Polymers nahe. In der vorliegenden Arbeit soll deshalb der Einfluß des Kristallinitätsgrades und der Quervernetzung auf Linienbreite und Relaxationsverhalten untersucht werden. Außerdem soll der Vergleich mit entsprechenden Messungen an den Oligomeren $(\text{PhS})_2\text{Ph}$ und $(\text{PhS})_2\text{Ph}_2\text{S}$ zeigen, inwieweit die auftretende Beweglichkeit eine strukturelle Eigenschaft oder ein Charakteristikum des polymeren Zustands ist.

2. Experimentelle Einzelheiten

Die Substanzen PPS P-4, V-1 und R-6 wurden von der Firma Phillips Petroleum Company geliefert, die Oligomere wurden selbst synthetisiert. Zur Erhöhung des Signal/Rausch-Verhältnisses wurden die Proben gepreßt und in evakuierten Glasampullen abgeschmolzen.

Die Linienbreitenmessungen wurden an einem Selbstbau-Breitlinienspektrometer bei 16 MHz durchgeführt. Zur Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 und $T_{1\rho}$ wurde ein Impulsspektrometer der Firma Bruker Physik AG eingesetzt. Es wurden die Impulsfolgen $90^\circ\text{--}\tau\text{--}90^\circ$ bzw. „spin-locking“ verwendet. Eine genaue Beschreibung dieser allgemein üblichen Meßverfahren findet sich in [16].

An PPS V-1 wurde außerdem das „lokale Feld“ H_L mit Hilfe eines Selbstbau-Impulsspektrometers bei 25 MHz [17] unter Verwendung einer modifizierten [18] Ostroff-Waugh-Impulsfolge [19–21] $(90^\circ)_y\text{--}[\tau\text{--}(30^\circ)_x\text{--}\tau]^n$ gemessen.

3. Ergebnisse

3.1. Lokalfeld- und Breitlinienmessungen

Abbildung 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit des mit der Impulsfolge gemessenen lokalen Feldes H_L für PPS V-1. Das zweite Moment ergibt sich hieraus nach der Beziehung [22]

$$H_L^2 = \frac{1}{3} M_2. \quad (1)$$

Gleichzeitig wurden die NMR-Spektren auf die übliche Methode gemessen. Sie bestehen bei nicht zu hohen Temperaturen aus einer unstrukturierten gaußförmigen Linie, aus deren Form $g(H)$ sich nach der Beziehung

$$M_2 = \int_{-\infty}^{\infty} (H - H_0)^2 g(H) dH \quad (2)$$

das zweite Moment bestimmen läßt (Abbildung 2). Die Ergebnisse beider Methoden stimmen innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 10\%$ miteinander überein.

Zwischen einer Temperatur von 9 K und 270 K beobachtet man bei PPS V-1 eine allmähliche, aber geringe Abnahme des zweiten Moments von

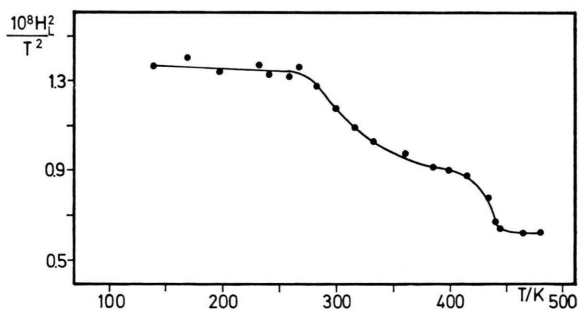


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des lokalen Feldquadrates für PPS V-1, ermittelt durch ein im Text beschriebenes Impulsprogramm bei 25 MHz.

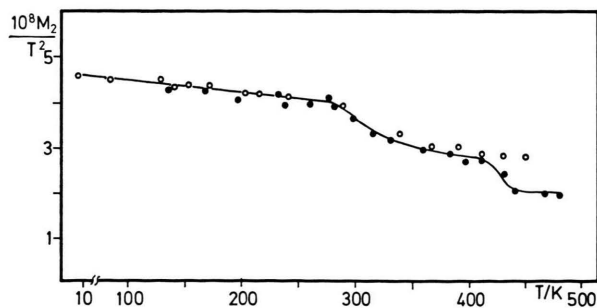


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des zweiten Momentes der NMR-Kurve für PPS V-1 aus Breitlinienmessungen bei 16 MHz (\circ) und umgerechnet aus Abb. 1 mit Gl. (1) (\bullet).

$4,6 \cdot 10^{-8} T^2$ auf $4,1 \cdot 10^{-8} T^2$. Eine erhebliche Reduzierung auf $2,8 \cdot 10^{-8} T^2$ tritt zwischen 275 K und 400 K auf. In diesem Bereich liegt auch die Transformationstemperatur ($T_g = 366$ K) der amorphen Phase. Bei Temperaturen über 400 K treten im NMR-Spektrum zwei Komponenten auf: Eine extrem schmale Linie, deren Breite im Inhomogenitätsbereich des Magneten liegt ($10^{-6} T$), und ein breites Signal, dessen zweites Moment mit dem bei etwas tieferen Temperaturen gemessenen vergleichbar ist und mit steigender Temperatur noch abnimmt.

Für die anderen in dieser Arbeit untersuchten Stoffe wurde anstelle von M_2 nur die Halbwertsbreite δH ausgewertet. Bei streng gaußförmiger Kurvenform gilt

$$\delta H = \sqrt{M_2}.$$

Die Abb. 3a bis d zeigen, wie δH mit steigender Temperatur bei den Polymeren PPS P-4, PPS R-6 und bei dem Oligomeren $(PhS)_2Ph_2S$ abnimmt. Während man bei P-4 und $(PhS)_2Ph_2S$ ähnlich wie für V-1 die wesentliche Reduzierung der Linienbreite oberhalb von 275 K beobachtet, tritt die entsprechende Stufe bei R-6 schon im Temperatur-

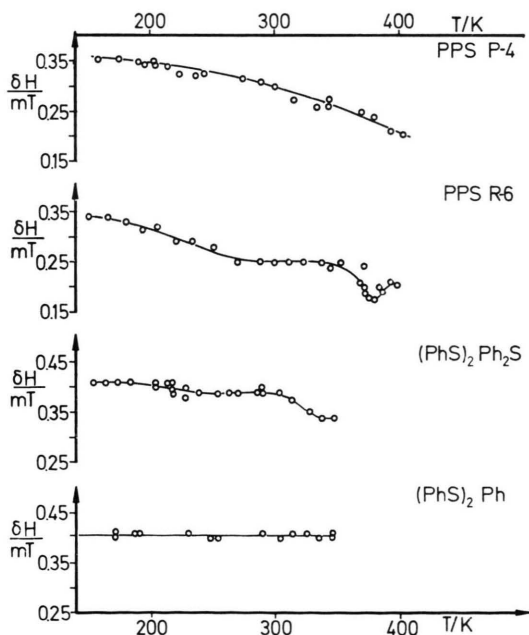


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Linienbreite (gemessen als halber Abstand zwischen den Extrema der Ableitungskurve) aus Breitlinienmessungen bei 16 MHz für a) PPS P-4; b) PPS R-6; c) $(PhS)_2Ph_2S$; d) $(PhS)_2Ph$.

Tab. 1. Berechnete intramolekulare, experimentelle und intermolekulare zweite Momente M_2 der NMR-Spektren der starren Festkörper in Einheiten von $10^{-8} T^2$ sowie Halbwertsbreiten δH in $10^{-4} T$.

	M_2^{intra}	M_2^{exp}	M_2^{inter}	δH
PPS V-1	1,5	$4,6 \pm 0,2$	3,1	3,0
PPS P-4	1,5	$5,3 \pm 0,2$	3,8	3,5
PPS R-6	1,5	$5,0 \pm 0,2$	3,5	3,4
$(PhS)_2Ph$	2,3	$7,1 \pm 0,2$	4,8	4,3
$(PhS)_2Ph_2S$	2,1	$6,8 \pm 0,2$	4,7	4,2

bereich zwischen 150 K und 275 K auf. Auf weitere Details wird in der Diskussion eingegangen. Für $(PhS)_2Ph$ (Abb. 3d) zeigt die bis zum Schmelzpunkt konstant bleibende Linienbreite, daß hier die Protonen in ihrer großen Majorität an keinem Bewegungsprozeß beteiligt sind. Das für V-1 bereits erwähnte scharfe Mittelsignal tritt bei allen Polymeren (oberhalb etwa 380 K) und auch bei den Oligomeren (oberhalb 240 K) auf.

Die bei tiefen Temperaturen experimentell ermittelten zweiten Momente der starren Festkörper sind in Tab. 1 von Abschn. 4.2 zusammengestellt.

3.2. Spin-Gitter-Relaxation

Für PPS V-1 wurden die Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 zwischen 115 K und 480 K bei 30 MHz und zwischen 160 K und 260 K bei 15 MHz gemessen. Die Ergebnisse sind zusammen mit den entsprechenden Daten für PPS P-4 (120 K bis 480 K bei 30 MHz) und für PPS R-6 (120 K bis 445 K bei 30 MHz) in Abb. 4, untere Hälfte, zusammengestellt. Um die Zuordnung der beobachteten Maxima oder Schultern der Relaxationsraten bei der späteren Diskussion zu erleichtern, sind diese in der Abbildung numeriert worden. Für V-1 wurde ein deutliches Maximum ① bei 435 K gefunden, welches bei P-4 und R-6 nicht mehr im zugänglichen Temperaturbereich auftritt. Alle Polymere zeigen eine Schulter ② um 300 K. Zusätzlich besitzt V-1 ein deutlich erkennbares Maximum ③ bei 220 K (30 MHz) bzw. bei 198 K (15 MHz).

Während die Kernmagnetisierung bei den T_1 -Messungen stets exponentiell anwuchs, wurden für $T_{1\rho}$ immer nichtexponentielle Relaxationsfunktionen gefunden. Dieses bei $T_{1\rho}$ -Messungen an Polymeren verbreitete Phänomen kann durch zu langsame Spindiffusion erklärt werden, wenn Bewegungsprozesse lokal begrenzt auftreten [23]. In diesem Fall liefert der zeitliche Endverlauf der

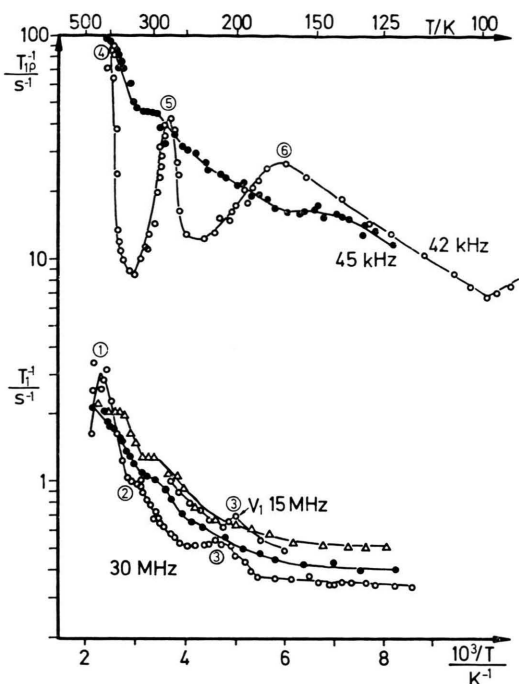


Abb. 4. Spin-Gitter-Relaxationsraten $1/T_1$ für PPS V-1 (○) bei 30 MHz und 15 MHz und für PPS P-4 (●) und PPS R-6 (△) b) 30 MHz als Funktion der reziproken Temperatur. Oben: Relaxationsraten $1/T_{1g}$ für PPS V-1 (○) bei 42 kHz und für PPS P-4 (●) bei 45 kHz.

Protonenmagnetisierung, der exponentiell ist und der hier ausgewertet wurde, die spindiffusionskontrollierte Zeitkonstante T_{1g} . Alternativ könnte man die Relaxationsfunktion in mehrere Exponentialfunktionen zerlegen und der Relaxation in verschiedenen lokalen (z. B. amorphen und kristallinen) Bereichen zuordnen, wenn die Spindiffusion nicht zum raschen Aufbau einer einheitlichen Spintemperatur führt [16].

Die Messung der Relaxationsraten im rotierenden Koordinatensystem führt zu einer stärkeren Differenzierung des Relaxationsspektrums als der Verlauf von $1/T_1$. In Abb. 4, obere Hälfte, erkennt man bei hohen Temperaturen einen steilen Anstieg von $1/T_{1g}$, der zu einem nicht mehr zugänglichen Maximum ④ gehört. Das ausgeprägte Maximum ⑤ für PPS V-1 bei 274 K findet sich für das quervernetzte PPS P-4 bestenfalls als Schulter bei höherer Temperatur wieder. Auch dem dritten für V-1 beobachteten $1/T_{1g}$ -Maximum ⑥ bei 167 K entspricht für P-4 nur eine verschmierte Schulter.

Abbildung 5 zeigt noch einmal die Relaxation des Polymers PPS R-6, und zwar nach verschiedener

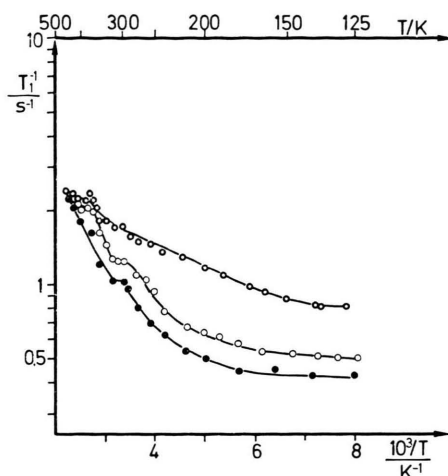


Abb. 5. Relaxationsraten $1/T_1$ für verschieden behandelte PPS R-6-Proben bei 30 MHz: an Luft (●), evakuiert (○), nach Evakuierung getempert (●).

Behandlung der Proben. Wenn man auf die Evakuierung verzichtet und die Probe der Luft aussetzt, findet man unter dem Einfluß von adsorbiertem Sauerstoff zusätzliche Relaxation. Mit steigender Temperatur wird dieser Effekt infolge thermischer Desorption des Sauerstoffes immer schwächer. Während die Kurven der anderen Polymere nach Aufheizen auf 500 K reproduzierbar sind, zeigt PPS R-6 eine ausgeprägte Relaxations-Hysterese (Abbildung 5). Das Maximum der nicht wärmevorbehandelten Probe bei 380 K (in Abb. 4 zwischen ① und ②) verschwindet nach Aufheizen. Zur Deutung dieses Verhaltens wurden DTA-Messungen herangezogen, die an der Universität Hamburg durchgeführt wurden [29]. Man fand bei R-6 einen Übergang 2. Ordnung bei 367 K und einen stark exothermen Effekt bei 397 K, der sich nach Erwärmen der Probe auf 500 K nicht reproduzierte. Nach Aufheizen ist das Relaxationsverhalten von PPS R-6 mit dem von PPS P-4 fast identisch.

Die Ergebnisse der Relaxationsmessungen für die niedermolekularen Oligomere sind in Abb. 6 dargestellt. Man findet im $1/T_1$ -Verlauf außer dem Anstieg bei hohen Temperaturen (zugehöriges Maximum nicht zugänglich) schwach ausgeprägte Maxima bei 146 K (30 MHz) bzw. 134 K (15 MHz) für $(\text{PhS})_2\text{Ph}$, und bei 145 K bzw. 135 K für $(\text{PhS})_2\text{Ph}_2\text{S}$. Die Temperaturabhängigkeit von $1/T_{1g}$ in Abb. 6 weist einen steilen Anstieg bei hohen Temperaturen und ein schwaches Maximum bzw. eine Schulter um 180 K auf.

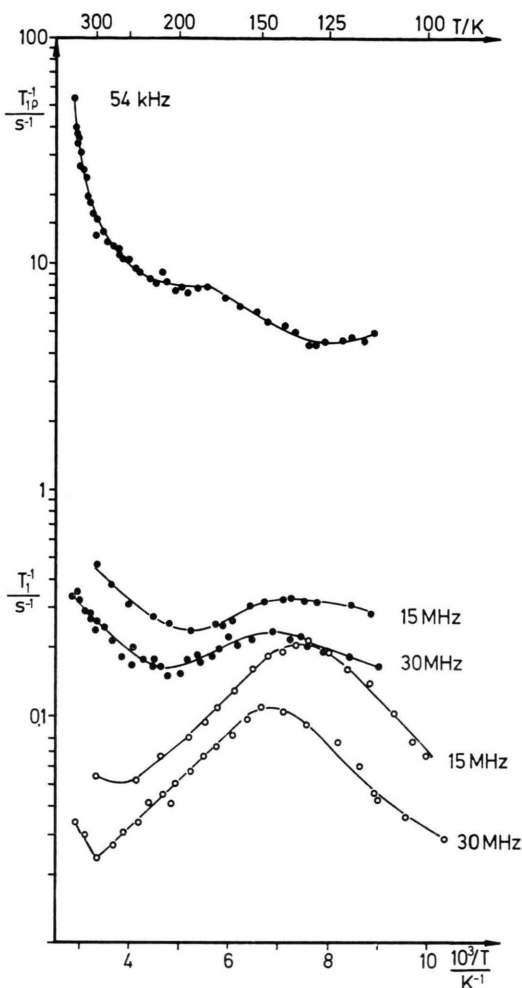


Abb. 6. Relaxationsverhalten der Oligomere: $1/T_{1\rho}$ (30 MHz und 15 MHz) und $1/T_{1\rho}$ (54 kHz) für $(\text{PhS})_2\text{Ph}_2\text{S}$ (●) sowie $1/T_1$ (30 MHz und 15 MHz) für $(\text{PhS})_2\text{Ph}$ (○).

4. Auswertung und Diskussion

4.1. Relaxation

Lokale Felder, zweite Momente, Linienbreiten und Relaxationsraten können durch magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Protonen erklärt werden, die durch Bewegungsvorgänge mehr oder weniger stark moduliert sind. Wenn die Korrelationsfunktion, welche die Bewegung beschreibt, exponentiell ist, und wenn die die Relaxation erzeugende Bewegung durch eine einzige Korrelationszeit τ_c charakterisiert werden kann, dann gilt [24, 25]

$$\frac{1}{T_1} = C \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4 \tau_c}{1 + 4 \omega_0^2 \tau_c^2} \right], \quad (3)$$

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = C \left[\frac{5}{2} \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1 + 4 \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{3}{2} \frac{\tau_c}{1 + 4 \omega_1^2 \tau_c^2} \right]. \quad (4)$$

In den Gln. (3) und (4) bedeutet ω_0 die Untersuchungsfrequenz, $\omega_1 = \gamma H_1$ die effektive Frequenz im rotierenden Koordinatensystem und C eine Konstante, die mit dem zweiten Moment der NMR-Kurve zusammenhängt. Nach den Gln. (3) und (4) treten Maxima der Relaxationsraten bei

$$\omega_0 \tau_c = 0,616 \quad (5)$$

bzw.

$$\omega_1 \tau_c = 0,5 \quad (6)$$

auf. Aus den Gln. (3) bis (6) folgt, daß die Maxima durch Erniedrigen der Meßfrequenz von $\omega_0^{(1)}$ auf $\omega_0^{(2)}$ (bzw. auf die effektive Frequenz ω_1) zu tieferen Temperaturen verschoben werden. Wenn für τ_c eine Arrhenius-Beziehung,

$$\tau_c = \tau_{c0} \exp(E_A/RT) \quad (7)$$

mit Aktivierungsenergie E_A gilt, dann läßt sich aus dem Ausmaß der Verschiebung $\Delta(1/T)$ in der reziproken Temperaturskala die Aktivierungsenergie des Bewegungsprozesses bestimmen. Aus den Gln. (5) bis (7) folgt sofort

$$E_A = R \frac{\ln \omega_0^{(1)}/\omega_0^{(2)}}{\Delta(1/T)} \quad (8)$$

bzw.

$$E_A = R \frac{\ln 0,81 \cdot \omega_0/\omega_1}{\Delta(1/T)} \quad (9)$$

Die beobachteten Relaxationsraten sind jeweils Überlagerungen mehrerer Relaxationsmechanismen, von denen jeder im einfachsten Fall durch Gleichungen nach Art von Gl. (3) bzw. Gl. (9) beschrieben werden kann. Für die hier untersuchten Stoffe, die kristalline und amorphe Bereiche enthalten und in denen kompliziertere und lokal begrenzte Bewegungsvorgänge auftreten können, bedeuten die angegebenen Gleichungen sicherlich eine grobe Vereinfachung. Einmal braucht die Korrelationsfunktion nicht in jedem Fall exponentiell zu sein, zum anderen können die Maxima durch breite Verteilungen von Korrelationszeiten verschmiert werden. Letzteres gilt besonders für die amorphen Zonen. Wir beschränken uns bei der Interpretation der Ergebnisse deshalb auf eine Diskussion der

Position der Maxima und gehen nicht auf die Form der Kurvenverläufe $\log(1/T_1)$ gegen $1/T$ ein. Die Position und die Verschiebung bei Frequenzänderung, Gln. (8) und (9), werden durch die Art der Korrelationsfunktion und durch Korrelationszeitverteilungen nur sehr wenig beeinflusst.

In Abb. 4 lassen sich die Maxima des Hauptrelaxationsprozesses ① und ⑤ einander zuordnen. Die Anwendung von Gl. (9) führt für den zugehörigen Bewegungsprozeß zu einer Aktivierungsenergie von 42 kJ/mol. Auf den gleichen Prozeß dürfte der steile Anstieg von T_{1e}^{-1} oberhalb 300 K bei $(\text{PhS})_2\text{Ph}_2\text{S}$ zurückzuführen sein (vgl. Abbildung 6). Der Wiederanstieg ④ von $1/T_{1e}$ bei PPS V-1 (Abb. 4) entspricht hingegen einem langsamen Vorgang, der mit T_1 -Messungen im zugänglichen Temperaturbereich nicht mehr erfaßt werden kann.

Das Maximum ⑥ im T_{1e}^{-1} -Verlauf von PPS V-1 gehört — wie man aus Vergleichsmessungen bei 15 MHz erkennt — offensichtlich nicht zu ③ im T_1^{-1} -Verlauf. Vielmehr ist es der Schulter ② zuzuordnen, woraus man nach Gl. (9) eine Aktivierungsenergie von 20 kJ/mol abschätzen kann.

Aus der für PPS V-1 ermittelten Frequenzabhängigkeit des Maximums ③ ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 11 kJ/mol. Diese findet sich bei den T_1^{-1} -Maxima der niedermolekularen Oligomere in Abb. 6 wieder (9–11 kJ/mol).

4.2. Zweite Momente und Linienbreiten

Der intramolekulare Beitrag des starren Gitters läßt sich aus der bekannten Geometrie der Moleküle [3] nach der Formel von Van Vleck [26] berechnen. Die Abstände zwischen den Protonen innerhalb eines Ringes (Abb. 7) betragen H_1-H_2 : 258 pm, H_1-H_4 : 440 pm und H_1-H_3 : 496 pm. Zwischen benachbarten Ringen betragen die Abstände H_2-H_4' : 332 pm, H_2-H_1' : 410 pm, H_3-H_4' : 410 pm. Mit diesen Werten erhält man die zweiten Momente M_2^{intra} der ersten Spalte von Tabelle 1. In die Tabelle sind auch die entsprechenden Daten für die niedermolekularen Verbindungen aufgenommen, die infolge des höheren Anteils an Phenylgruppen größer sind. Aus dem Vergleich mit den experimentell ermittelten zweiten Momenten der starren Festkörper, M_2^{exp} , ergibt sich als Differenz der intermolekulare Anteil M_2^{inter} . Dieser spielt offensichtlich eine dominierende Rolle und ist im

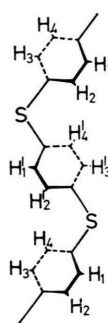


Abb. 7. Ausschnitt aus einer PPS-Kette zur Berechnung des intramolekularen Beitrags zum zweiten Moment der Protonenresonanz.

quervernetzten Polymer besonders groß. Hier dürfte der Kettenabstand kleiner sein als durch die Kristallstruktur des linearen PPS vorgegeben.

Die Reduktion der zweiten Momente durch Bewegungsprozesse läßt sich quantitativ nur schwer beschreiben. Dementsprechend sind zuverlässige Aussagen über Einzelheiten der Bewegung aus der Form und der Lage der Stufen in der Temperaturabhängigkeit der zweiten Momente bzw. der Linienbreiten schon bei einfachen Prozessen problematisch [27]. Relativ gut bewährt hat sich für Abschätzungen der Aktivierungsenergie des betreffenden Prozesses die Formel von Waugh und Fedin [28]

$$\frac{E_A}{\text{kJ/mol}} \approx 0,156 \frac{T_c}{\text{K}} \quad (10)$$

T_c bedeutet hierin die Temperatur, bei der zuerst Linienverengung beobachtet wird.

Gleichung (10) führt die in Abb. 1 bzw. Abb. 2 bei PPS V-1 erkennbare Stufe zu einer Aktivierungsenergie um 40 kJ/mol. Für das amorphe PPS R-6 (Abb. 3) entspricht dem zugehörigen Bewegungsprozeß wegen der Verschiebung der Stufe nach tieferen Temperaturen eine geringere Aktivierungsenergie. Die bei PPS R-6 oberhalb der Transformationstemperatur ($T_g = 366$ K) deutlich stärker abfallende Linienbreite zeigt die Bewegung ganzer Ketten in der erweichten amorphen Phase an. Bei 380 K deutet sich in der vorübergehenden Erhöhung der Linienbreite eine auch durch DTA-Messungen [29] nachgewiesene Rekristallisation an.

Die bei tiefen Temperaturen beobachtete langsame Abnahme von M_2 und δH bei den Polymeren dürfte mit dem Einsetzen von Bewegungen in der amorphen Phase zusammenhängen, die eine geringere Aktivierungsenergie benötigen. Ein ähnliches Verhalten wird häufig bei Gläsern beobachtet. — Die scharfen Mittelsignale in den Spektren deuten

schließlich auf Zentren von raschen Bewegungen hin, an denen ein kleiner Teil der Protonen des Materials beteiligt ist, während der größere Teil zu vergleichsweise starr angeordneten Molekülen gehört. Vom Standpunkt der NMR-Spektroskopie ist die Situation vergleichbar mit langen starren Kohlenwasserstoffketten, an deren Ketten Enden bewegliche Methylgruppen sitzen [30]. Im vorliegenden Fall dürften kleinere Bereiche des Materials verantwortlich sein, in denen die Ketten bei der erhöhten Temperatur sehr beweglich geworden sind.

4.3. Allgemeine Diskussion

Die beobachtete Stufe in der Temperaturabhängigkeit des zweiten Moments und die Relaxationsmaxima ① und ⑤ sind offensichtlich demselben Bewegungsprozeß zuzuordnen. Die Aktivierungsenergie von etwa 40 kJ/mol entspricht Ergebnissen, die aus dielektrischen [12] und mechanischen Relaxationsmessungen [11] abgeleitet und durch Reorientierung bzw. Torsionsbewegung der Phenylengruppe um die S-Ph-S-Achse gedeutet wurden. Aus der Reduktion der zweiten Momente und aus der Höhe der Relaxationsmaxima folgt, daß ein Großteil der Protonen an diesem Prozeß beteiligt ist. Bei den quervernetzten Polymeren und bei dem niedermolekularen Festkörper $(\text{PhS})_2\text{Ph}_2\text{S}$ läßt sich die Bewegung offensichtlich schwerer anregen, während $(\text{PhS})_2\text{Ph}$ überhaupt keine Hinweise auf diese Bewegung zeigt. Diese Abstufung schließt eine Interpretation im Sinne von behinderter Rotation der endständigen Phenylgruppen aus. Vielmehr muß man Bewegungen innerhalb der Polymerketten annehmen, die sich am treffendsten als unregelmäßige Reorientierungssoszillationen bzw. Torsionssprünge der Phenylengruppen um die S-S-Achse charakterisieren lassen.

Bei einem solchen Prozeß reduziert sich das intramolekulare zweite Moment auf [31]

$$M_2^{\text{red}} = M_2^{\text{starr}} \left\{ 1 - \frac{3}{4} [(1 - J_0^2(\alpha)) \sin^2 2\gamma + (1 - J_0^2(2\alpha)) \sin^4 \gamma] \right\}, \quad (11)$$

wobei α die mittlere Rotationswinkelamplitude der Phenylengruppen um die S-S-Achse bedeutet (α ist 0, wenn die Ebene der Phenylengruppen senkrecht zur (100) Ebene steht). J_0 ist die entsprechende Bessel-Funktion. Gleichung (11) gilt zunächst für die rotatorische Oszillation eines Protonenpaares, dessen Verbindungsachse mit der Rotationsachse

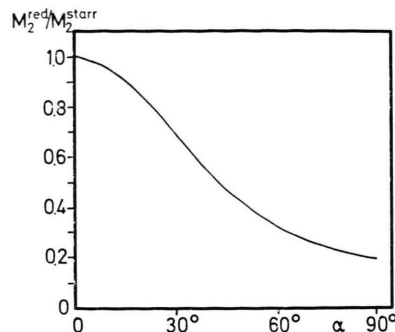


Abb. 8. Reduzierung des zweiten Moments der Protonenresonanz von PPS-Ketten als Funktion der Torsionswinkelamplitude.

einen Winkel γ bildet. Für die Wechselwirkungsanteile, aus denen sich das berechnete zweite Moment (Abschn. 4.2) zusammensetzt, treten im vorliegenden Fall Winkel γ von 0° (ohne Beitrag), 60° und 90° auf (Abbildung 7). Das Ergebnis einer Berechnung für PPS bei entsprechender Modifizierung von Gl. (11) ist in Abb. 8 dargestellt.

Aus Strukturuntersuchungen von Poly-(p-Phenyleneoxid) (das viele Analogien zum PPS zeigt) weiß man, daß Konformationen mit $\alpha = +50^\circ$ und $\alpha = -50^\circ$ besonders günstig und nur durch eine sehr niedrige Energiebarriere voneinander getrennt sind [32]. Für größere Winkelamplituden sind die Potentialbarrieren sehr hoch. Für $\alpha = 50^\circ$ erhält man aus Abb. 8 eine Reduzierung von M_2 auf gut 40%. Die gefundene Stufe (Abb. 2) mit einer Reduzierung auf knapp 30% des starren Gitterwertes ist mit diesem Modell verträglich, da die intermolekularen Beiträge zu M_2 sicherlich durch solche Bewegungen noch stärker moduliert werden. Im quervernetzten PPS P-4 sollte die intermolekulare Behinderung der Bewegung stärker sein. Das zeigt sich u. a. in einer Verschiebung und Verschmierung des Maximums von T_{1e}^{-1} . Das Maximum von T_1^{-1} wird bei P-4 überhaupt nicht mehr im zugänglichen Temperaturbereich erreicht.

Bei hohen Temperaturen enthalten die Stoffe Zonen sehr hoher Beweglichkeit. Das äußert sich einmal in den scharfen Mittellinien der NMR-Spektren, zum anderen im starken Anstieg ④ von T_{1e}^{-1} bei den Polymeren. Die raschen Bewegungen bewirken effektiv starke Relaxation der betroffenen Protonen, während die anderen über den Mechanismus der Spindiffusion an die Relaxationszentren gekoppelt sind. Als Bewegungsmechanismus

kommt eine relativ große Beweglichkeit freier Ketten bzw. von Molekülen in ungeordneten Bereichen in Frage.

Die schmale Komponente tritt bei den Polymeren für Temperaturen oberhalb des Glaspunktes ($T_g = 366$ K) auf. Sie rührt offensichtlich von stark beweglich gewordenen Ketten in den nichtkristallinen Bereichen der Materialien her. Ähnliche NMR-Signale wurden z. B. im linearen Polyäthylen, Polypropylen, Teflon, Polyäthylenterephthalat und Polyamiden beobachtet [14, 33–35]. Im Prinzip läßt sich aus dem Flächenverhältnis der beiden überlagerten Komponenten, aus denen sich das Spektrum zusammensetzt, der relative Anteil von Protonen in der jeweiligen Phase bestimmen. Wenn man die bewegliche Phase mit den nichtkristallinen Bereichen identifiziert, erhält man daraus den Kristallinitätsgrad. Die Trennung erfordert einigen Aufwand [14, 35]. Wir haben uns hier mit einer groben Abschätzung begnügt. Danach beträgt für PPS V-1 der Kristallinitätsgrad über 70–80%.

Die für PPS R-6 gefundene Relaxations-Hysteresis (Abb. 5) und die DTA-Ergebnisse lassen darauf schließen, daß beim Aufheizen auf Temperaturen oberhalb T_g Wanderungsprozesse einsetzen, die zu einer teilweisen Rekristallisation von amorphen Anteilen und damit zu irreversiblen Änderungen der Probe führen. Nach der Wärmebehandlung verhält sich PPS R-6 fast genauso wie PPS P-4. Das T_1^{-1} -Maximum ② verliert an Ausprägung; es liegt daher nahe, es bei allen Polymeren einem Bewegungsprozeß in der nichtkristallinen Phase zuzuordnen. Dafür spricht auch die Asymmetrie des zugehörigen T_2^{-1} -Maximums ⑥; solche Verläufe wurden vielfach in Gläsern beobachtet [36, 37]. Das

langsame Abfallen der Linienbreiten bei tiefen Temperaturen dürfte auf den gleichen Prozeß zurückzuführen sein. Bei PPS R-6 findet innerhalb dieses Temperaturbereiches eine allmähliche, aber in summa erhebliche Reduktion der Linienbreite statt, die etwa vergleichbar mit der bei höheren Temperaturen stattfindenden Linienverschmälerung in PPS P-4 ist. Dies weist darauf hin, daß die unregelmäßige Torsionsbewegung der Phenylengruppen auch in der amorphen Phase unterhalb der Transformationstemperatur der wesentliche Bewegungsmechanismus ist. Die Aktivierungsenergie um 20 kJ/mol zeigt die in dieser Phase wesentlich geringere Barriere an.

Am schwierigsten zu erklären ist das Relaxationsmaximum ③, das bei PPS V-1 und den niedermolekularen Oligomeren, nicht aber bei P-4 und R-6 beobachtet wird. Die geringe Relaxationsstärke (Höhe des Maximums) zeigt, daß der zugehörige Prozeß nur relativ wenige Protonen direkt erfaßt und die übergroße Mehrzahl über den Spindiffusionsmechanismus relaxiert wird.

Möglicherweise treten gelegentlich Übergänge zwischen zwei Konformeren auf, die durch eine niedrige Potentialbarriere der Größenordnung 10 kJ/mol voneinander getrennt sind. Die starke Quervernetzung bei PPS P-4 und R-6 könnte einen solchen Prozeß unterdrücken. In den niedermolekularen Verbindungen sind die Maxima nur scheinbar wegen der geringeren Grundrelaxationsraten stärker ausgeprägt.

Diese Arbeit wurde durch ein Forschungstipendium möglich, für dessen Gewährung J. Jurga der Alexander-von-Humboldt-Stiftung zu besonderem Dank verpflichtet ist.

- [1] P. Grenvesse, Bull. Soc. Chim. France **17**, 599 (1897).
- [2] W. A. Sergeiew, W. K. Shitikow u. B. I. Nedelkin, Uspehy Chimii **11**, 2065 (1978) (russ.).
- [3] B. J. Tabor, E. P. Magré u. J. Boon, Europ. Polym. J. **7**, 1127 (1971).
- [4] R. W. Lenz u. C. E. Handlovits, J. Polym. Sci. **43**, 167 (1960).
- [5] R. W. Lenz, C. E. Handlovits u. H. A. Smith, J. Polym. Sci. **58**, 351 (1962).
- [6] „Ryton“ Polyphenylene Sulphide Resins, New Product Information Phillips Petroleum Company 1969, Bartlesville Okla., USA.
- [7] R. M. Black, C. F. List u. R. J. Wells, J. Appl. Chem. **17**, 269 (1967).
- [8] H. W. Hill u. I. T. Edmonds, Amer. Chem. Soc., Polym. Preprints **13**, 603 (1972).
- [9] A. M. Houston, Mater. Eng. **81**, 28 (1975).
- [10] Europlast. Mon. **46**, 77 (1973).
- [11] A. Eisenberg u. B. Cayrol, J. Polym. Sci. **35**, 129 (1971).
- [12] S. J. Rigby u. D. Dew-Hughes, Polymer **15**, 639 (1974).
- [13] U. Eichhoff u. H. G. Zachmann, Faserforschung und Textiltechnik **22**, 395 (1971).
- [14] H. G. Zachmann, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **251**, 951 (1973).
- [15] V. J. McBrierty, D. C. Douglass u. T. A. Weber, J. Polym. Sci. Phys. Ed. **14**, 1271 (1976).
- [16] T. M. Connor, NMR-Basic Principles and Progress, Bd. **4**, Springer-Verlag, Berlin 1971, S. 247.
- [17] K. Jurga, Institut of Nuclear Physics — Report, Cracov No. **1043/PL**, 111 (1979).
- [18] W. K. Rhim, D. P. Burum u. D. D. Elleman, Phys. Rev. Lett. **37**, 1764 (1976).
- [19] E. D. Ostroff u. J. S. Waugh, Phys. Rev. Lett. **16**, 1097 (1966).

- [20] P. Mansfield u. D. Ware, *Phys. Lett.* **22**, 133 (1966).
- [21] J. S. Waugh u. C. H. Wang, *Phys. Rev.* **162**, 209 (1967).
- [22] M. Goldman, *Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids*, Clarendon Press, Oxford 1970.
- [23] V. J. McBrierty, *Polymer* **15**, 503 (1974).
- [24] N. Bloembergen, E. M. Purcell u. R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
- [25] G. P. Jones, *Phys. Rev.* **148**, 332 (1966).
- [26] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **74**, 1168 (1948).
- [27] R. Schüler, L. Brücher u. W. Müller-Warmuth, *Z. Naturforsch.* **32a**, 882 (1977).
- [28] J. S. Waugh u. E. I. Fiedin, *Fiz. Tverd. Tela* **4**, 2233 (1962).
- [29] Für die DTA-Messungen sind wir Herrn Prof. Dr. W. Gunsser und seinen Mitarb., Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg, zu besonderem Dank verpflichtet.
- [30] J. E. Anderson u. W. P. Slichter, *J. Phys. Chem.* **69**, 3099 (1965).
- [31] E. R. Andrew, *J. Chem. Phys.* **18**, 607 (1950).
- [32] J. Boon u. E. P. Magré, *Makromol. Chem.* **126**, 130 (1969).
- [33] K. H. Illers u. R. Kosfeld, *Makromol. Chem.* **42**, 44 (1960).
- [34] D. W. Mc Call u. E. W. Anderson, *Polymer* **4**, 93 (1963).
- [35] K. Wangermann u. H. G. Zachmann, *Prog. Coll. Polym. Sci.* **57**, 236 (1975).
- [36] E. Göbel, W. Müller-Warmuth, H. Olyschläger u. H. Dutz, *J. Magn. Resonance*, in Druck.
- [37] W. Müller-Warmuth u. W. Otte, *J. Chem. Phys.*, im Druck.