

структуре и подвижности; метод позволяет делать выводы о характере процессов при полимеризации (гомополимеризация или истинная полимеризация, приводящая к модификации).

Энергия активации и предэкспоненциальные множители частот вращения радикала I в модифицированном каучуке

Вес. ч. ТГМ-3 на 100 вес. ч. СКН-26	$v_0, \text{сек}^{-1}$	$E_{\text{эфф}},$ ккал/моль	$E_{\text{ист}},$ $\text{ккал/моль},$ 45°
СКН-26	$1,3 \cdot 10^{16}$	9,8	3,8
5	$6 \cdot 10^{15}$	9,3	4,1
20	$3,2 \cdot 10^{15}$	9,6	4,2
40	$2 \cdot 10^{15}$	9,6	4,3
50	$1,3 \cdot 10^{15}$	9,6	4,4

В заключение авторы выражают глубокую благодарность А. Л. Бучаченко, А. А. Берлину, А. С. Кузьминскому за интерес к работе и ценные замечания.

Выводы

1. Метод парамагнитного зонда применим для исследования совместимости полимеров, структуры и молекулярной подвижности совмещенных полимеров.
2. Показано, что в отверженном олигомере и в каучуке, вулканизованном олигомером, имеются области, различающиеся по структуре и молекулярной подвижности.
3. Модификация каучука олигомером приводит к уменьшению его молекулярной подвижности; наибольший эффект модификации достигается при введении малых количеств олигомера.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
2 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Сухоруков, А. М. Вассерман, Л. А. Коэлова, А. Л. Бучаченко, Докл. АН СССР, 177, 454, 1967.
2. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., А10, 1930, 1968.
3. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, А. Л. Коварский, International J. of Chemical Kinetics, 1, 361, 1969.
4. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
5. А. А. Берлин, А. С. Кузьминский, С. Н. Аркина, Каучук и резина, 1969, № 6, 9.
6. I. H. Freed, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., 39, 326, 1963.
7. D. Kivelson, J. Chem. Phys., 33, 1094, 1960.

УДК 541.12.036:541.6

НЕКОТОРЫЕ ЭМПИРИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕПЛОВОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ

B. П. Рощупкин, B. B. Кочервинский

Исследование теплового молекулярного движения в полимерах показывает, что во многих случаях связь между частотой движения v и температурой T выражается формулой Аррениуса

$$v = v_0 \exp(-E/RT) \quad (1)$$

При этом эффективные значения энергии активации E и предэкспонента v_0 можно рассматривать как параметры, характеризующие молеку-

лярное движение в данном полимере *. Поскольку в настоящее время нет теории, связывающей эти параметры со строением полимеров, стремятся к отысканию эмпирических закономерностей. Так, например, установлено, что изменение степени кристалличности приводит к таким изменениям $\lg v_0$ и E , что между ними наблюдается линейная связь [2] («компенсационный эффект»). В [3] сделана попытка объяснить компенсационный эффект различиями в распределениях локальных процессов по частотам и в температурных зависимостях этих распределений для разных образцов полимеров. Однако опыт показал несостоятельность такого объяснения: в работе [4] методом диэлектрической релаксации установлено, что в ряду полиалкиленоксидов различия в параметрах распределения β и в величинах $d\beta/dT$ малы, тогда как компенсационный эффект охватывает область v_0 и E в несколько порядков.

С целью выявления смысла параметров v_0 и E как феноменологических характеристик молекулярного движения в настоящей работе про-

ведено их сопоставление для широкого круга полимеров. При этом за основу принятые данные для гомологического ряда полиалкиленоксидов: $(CH_2O)_n$, $(CH_2CH_2OCH_2O)_n$, $(CH_2CH_2O)_n$, $(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_n$.

Молекулярное движение в этих полимерах ниже и выше температур стеклования было исследовано нами методами диэлектрической релаксации [4] и ЯМР [5]**. Такое комплексное исследование позволило более охарактеризовать тепловое движение, так как сведения, полученные диэлектрическим методом, характеризуют преимущественно движение полярных групп COC, а сведения, полученные методом протонного магнитного резонанса — группы CH₂. Наряду с результатами работ [4, 5] были использованы также литературные данные о v_0 и E , определенные методом ЯМР и собранные в обзоре [6].

Все эти данные были использованы для построения зависимостей $\lg v_0 - E$. Из рисунка видно, что эти зависимости являются прямыми и, следовательно, описываются уравнением

$$\lg v_0 = A + BE \quad (2)$$

Значения коэффициентов A и B , определенные по методу наименьших квадратов, весьма близки для данных, полученных разными методами: для диэлектрического метода $A = 5,1$; $B = 0,96 \text{ ккал}^{-1}\text{моль}$; для ЯМР $A = 4,4$; $B = 0,92 \text{ ккал}^{-1}\text{моль}$. Таким образом, у широкого круга полимеров значения v_0 и E , определенные совершенно различными методами, относящиеся к движениям ниже и выше температуры стеклования, подчиняются одной и той же закономерности (2). Это указывает на то, что в данной закономерности и в конкретных значениях коэффициентов A и B находят выражение фундаментальные свойства теплового движения полимерных цепей.

* В настоящей работе не рассматриваются случаи, когда E является функцией температуры [1].

** Для этих полимеров $E \approx \text{const}$ для движений как ниже (-120 — -80°), так и выше (-70 — -30°) температуры стеклования.

Покажем, что в основе закономерности (2) лежит кооперативный характер движения атомных групп полимерных цепей и аддитивность свойств кинетического сегмента по отношению к свойствам составляющих его атомных групп. Если принять, что отдельная атомная группа имеет энтропию и теплоту активации ΔS и ΔH , то при условии аддитивности * частота теплового движения сегмента из n подобных групп будет определяться выражением

$$v = \frac{kT}{h} \exp(n\Delta S/R) \exp(-n\Delta H/RT) \quad (3)$$

Из сравнения (3) и (1) следует, что изменение n под влиянием различных факторов у данного полимера должно приводить к зависимости (2) между $\lg v_0$ и E ; этой же зависимостью окажутся связаны различные полимеры, построенные из однотипных атомных групп с близкими значениями ΔS и ΔH . Таким образом, различия в относительном положении таких полимеров на зависимости (2) позволяют качественно судить о различиях в степени кооперативности молекулярного движения n . Из рисунка видно, что у исследованных полимеров степень кооперативности при переходе через температуру стеклования изменяется в 4–6 раз. Необходимым условием выполнения зависимости (2) для полимеров, построенных из атомных групп различных типов, является близость величин $\Delta H / \Delta S$ для этих групп.

Выводы

1. Предэкспоненты и энергии активации теплового молекулярного движения, определенные методами диэлектрической релаксации и ЯМР в различных полимерах, связаны общим соотношением $\lg v_0 = 4,7 + 0,94 E$.
2. При $E = 0$ $\lg v_0 = 4,7$. Следовательно, «безактивационные» формы теплового движения имеют частоты $\leq 10^5 \text{ Гц}$, и, по-видимому, представляют собой фоновые колебания.
3. Линейная связь между $\lg v_0$ и E является следствием кооперативности движения и аддитивности энтропии и теплоты активации движения атомных групп кинетических сегментов.
4. Равнозначия в относительном положении полимеров на зависимости $\lg v_0 = A + BE$ позволяют качественно судить о различиях в степени кооперативности молекулярного движения.

Филиал института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
2 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шишкий, Ж. техн. физики, 26, 1461, 1956.
2. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, изд-во «Химия», 1965.
3. Г. И. Лихтенштейн, Кинетика и катализ, 4, 35 1963.
4. В. В. Кочервинский, В. П. Рошупкин, Г. Е. Голубков, В. А. Талыков, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., А10, 2335, 1968.
5. В. П. Рошупкин, Р. Б. Любовский, В. В. Кочервинский, О. С. Рошупкина, Высокомолек. соед., А11, 2505, 1969.
6. У. Слихтер, Сб. Физика полимеров, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 171.
7. Дж. Гофман, Г. Вильямс, Е. Пассаглиа. Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, изд-во «Мир», 1968.

* Справедливость аддитивного представления энтропии и теплоты активации движения полимерных сегментов показана в работе [7].