

УДК 541.64:539.1

СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПРОТОНОВ В ПОЛИСТИРОЛЕ
И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

B. A. Шевелев

Спин-решеточная релаксация протонов в полистироле и поли- α -метилстироле ранее исследована в работе [1]. Обнаружено, что в обоих полимерах при температурах, соответствующих стеклообразному состоянию, зависимость времени спин-решеточной релаксации T_1 от температуры дважды проходит через минимумы. Однако только в поли- α -метилстироле минимум T_1 , наблюдаемый в районе 30° , может быть определенно связан с вращением α -метильных групп. Отнесение областей T_{\min} в полистироле менее определено. Они могут быть обусловлены как наличием низкомолекулярных примесей, так и подвижностью фенильных колец.

Цель данной работы — выяснение молекулярных механизмов спин-решеточной релаксации в полистироле и некоторых его производных с привлечением литературных данных по динамическим, механическим и диэлектрическим исследованиям, а также данных ЯМР широких линий.

Экспериментальная часть

Исследованы следующие аморфные атактические полимеры, полученные полимеризацией по радикальному механизму: полистирол (ПСт), поли- α -метилстирол (П- α -МСт), поли- n -хлорстирол (П- n -ХСт), поли-3-метил-4-хлорстирол (П-3-М-4-ХСт), поли-2-хлор-3,4-диметилстирол (П-2-Х-3,4-ДМСт), поли-2,5-диметилстирол (П-2,5-ДМСт) и поли-2-фтор-5-метилстирол (П-2-Ф-5-МСт). Все полимеры были переосаждены из бензольных растворов метанолом, этанолом или гексаном и высушены в вакууме (10^{-3} мм) при 90° до постоянного веса. Образцы приготавляли прессованием порошка при комнатной температуре с последующим отжигом и дополнительной сушкой в течение 8–10 час. при 120 – 180° . Для каждого из образцов температура дополнительной сушки была ниже температур интенсивной термической деструкции, в частности, для П- α -МСт она не превышала 120° .

Отжиг и сушку проводили непосредственно в ампуле при непрерывном ее откачивании до вакуума 10^{-3} мм. После этого ампулу запаивали в вакуумированном состоянии.

Для сравнения были исследованы образцы непреосажденного атактического ПСт, а также образцы ПСт и П- n -ХСт, переосажденные соответственно гексаном и метанолом, но не подвергавшиеся отжигу и дополнительной сушке.

Время спин-решеточной релаксации протонов измеряли в интервале температур от -185 до 280° . Измерения проводили импульсным методом при частоте протонного резонанса $18,6$ МГц с использованием последовательности импульсов 180 , 90° [2]. Аппарата описана ранее [3].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Температурные зависимости времени T_1 для различных образцов ПСт и П- n -ХСт представлены на рис. 1. Кривая 1 относится к образцу ПСт, не подвергшемуся очистке от мономера и других примесей путем переосаждения и сушки. Для этого образца, как видно из рисунка, в интервале температур, соответствующих стеклообразному состоянию

($<100^\circ$) наблюдается широкая область релаксации с минимумом T_1 при -40° . Для образцов, приготовленных из ПСт, переосажденного метанолом (кривая 2) и дважды этанолом (кривая 3), и подвергнутых перед измерениями отжигу и сушке в вакууме соответственно при 120 и 140° , минимумов T_1 в области низких температур не обнаружено. Для образца, приготовленного из ПСт, который был переосажден гексаном и подвергался отжигу и дополнительной сушке при 140° (кривая 4), зависимость T_1 от T в области низких температур имеет минимум около -140° . Поскольку для того же образца, не подвергавшегося указанной

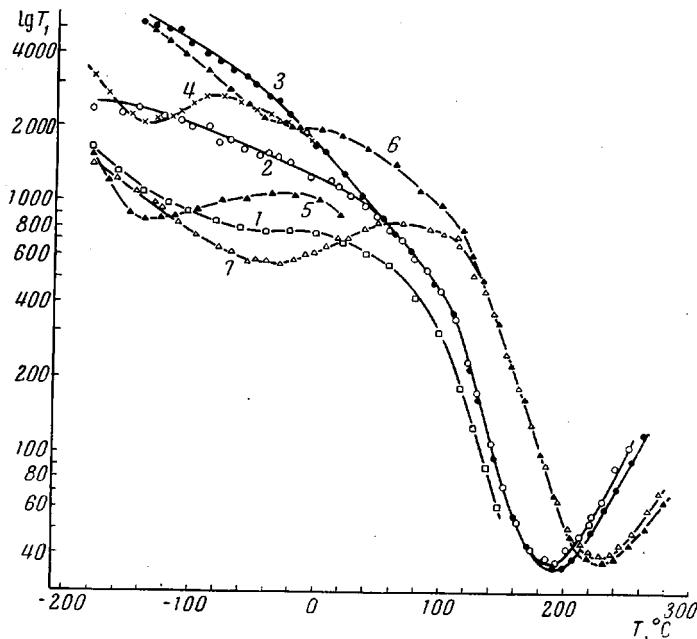


Рис. 1. Зависимости T_1 (здесь и далее — в мсек) от температуры для ПСт (1—5) и П-*n*-ХСт (6—7)

процедуре (кривая 5), низкотемпературный минимум T_1 значительно глубже, он может быть связан с присутствием в полимере гексана, который, по-видимому, при сушке удаляется значительно хуже, чем метанол или этанол.

Кривые 6 и 7 на том же рисунке относятся к двум образцам П-*n*-ХСт, переосажденного метанолом. Первый из них был подвергнут дополнительной сушке и отжигу при 160° . Как видно, минимум T_1 , при -40 — 30° во втором образце, который не был подвергнут дополнительной термической обработке, значительно более глубокий, чем в первом.

Эти результаты свидетельствуют о том, что время T_1 в ПСт и П-*n*-ХСт при температурах ниже температуры стеклования T_c существенно зависит от степени очистки полимера от низкомолекулярных примесей (сорбированной влаги, остатков мономера, растворителя или осадителя). Длительное откачивание ампулы с образцом при $T \gg T_c$ позволяет наряду с низкомолекулярными веществами частично удалить из образца кислород, являющийся парамагнитной примесью [4]. Известно [1], что релаксация протонов ПСт при наличии парамагнитных центров и примесных молекул, содержащих протоны, в области низких температур происходит по спин-диффузионному механизму. Благодаря спин-спиновым взаимодействиям, ведущим к взаимным переворачиваниям спинов, спиновая энергия от протонов ПСт транспортируется к локализованным парамагнитным центрам или подвижным молекулам, например молеку-

лам гексана, а точнее, к их концевым метильным группам, которые сохраняют способность быстро вращаться вокруг С—С-связей [5]. Заметим, что в твердом гексане минимум T_1 , обусловленный вращением метильных групп, обнаружен в той же области температур (-138°), что и для примесных молекул гексана в ПСт.

В первых четырех полимерах, приведенных на рис. 2, у которых заместителями в фенильном кольце (кроме хлора и фтора) являются метильные группы, в области температур ниже -100° наблюдается понижение времени релаксации. Минимум T_1 расположен, по-видимому,

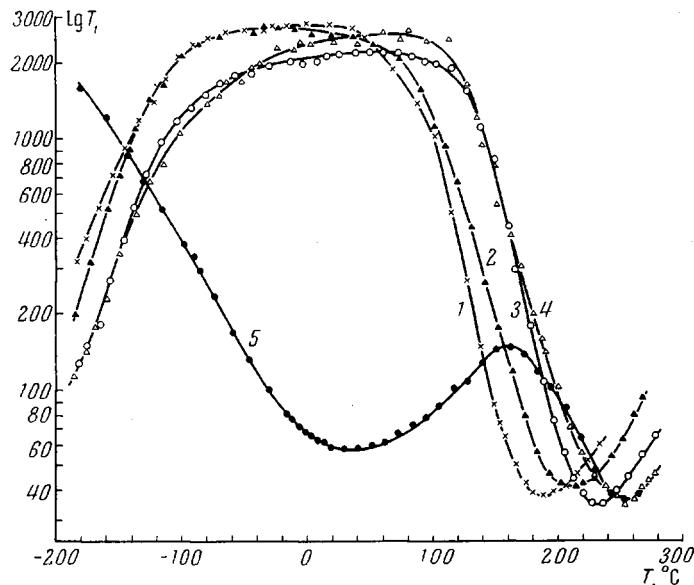


Рис. 2. Зависимости T_1 от температуры для П-2-Ф-5-МСт (1), П-3-М-4-ХСт (2), П-2,5-ДМСт (3), П-2-Х-3,4-ДМСт (4) и П- α -МСт (5)

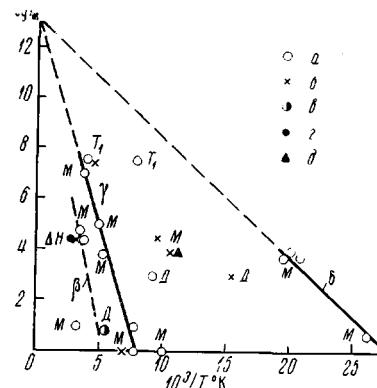
вблизи -200° . В П-2,5-ДМСт и П-2-Х-3,4-ДМСт, у которых к фенильному кольцу присоединено по две метильные группы, время T_1 в области низкотемпературного минимума меньше, т. е. время релаксации ниже, чем в П-2-Ф-5-МСт или П-3-М-4-ХСт. Эти факты свидетельствуют о том, что данная область минимума связана с метильными группами. Видно, что независимо от своего положения в фенильном кольце и типа заместителей в соседних положениях, метильные группы сохраняют высокую подвижность при очень низких температурах (время корреляции порядка $5 \cdot 10^{-9}$ сек. при -200°). Таким быстрым движением может быть только вращение CH_3 -группы вокруг оси симметрии третьего порядка. Основанием для такого отнесения низкотемпературных минимумов служат также результаты работы [6], где, исходя из сопоставления экспериментальных и теоретически рассчитанных значений второго момента ΔH^2 для ПСт, орто-, мета- и пара-метилзамещенных стиролов, сделано заключение, что метильные группы, присоединенные к фенильному кольцу, сохраняют указанный тип движения при температуре жидкого азота.

В П- α -МСт минимум T_1 , наблюдаемый при 35° , в соответствии с данными работ [1, 6, 7], может быть связан с вращением метильной группы в α -положении, которое благодаря стерическому влиянию фенильного радикала [7] оказывается более заторможенным, чем вращение метильных групп, присоединенных к фенильному кольцу.

Высокотемпературные области T_{\min} , наблюдаемые в ПСт и его производных при температурах $T \gg T_c$, исходя из данных [8—13], могут быть связаны с сегментальной подвижностью.

Интересно отметить, что в производных ПСт с заместителями в орто- и мета-положениях ход зависимостей T_1 от T в интервале температур 100—200° более крутой, чем для той же ветви кривой в области сегментального минимума в ПСт и П-*n*-ХСт. Это показывает, что в последних двух полимерах на область минимума T_1 , связанную с сегментальной подвижностью, со стороны более низких температур накладывается еще

Рис. 3. Зависимости $\lg f_m$ от $1/T$ для δ , γ и β -процессов в ПСт [1, 10—13, 15—18, 21, 28—30] (а), П-*n*-ХСт [13—15, 18] (б), П-*m*-ХСт [19] (в), П-2-Ф-5-МСт [7] (г) и П-*n*-МСт [14] (д). Д — диэлектрические измерения, М — механические динамические измерения; ΔH и T_1 — ЯМР



одна область релаксации, минимум T_1 для которой из-за наложения не разрешен. Наблюдается лишь изменение наклона зависимостей T_1 от T в районе 100—120°. Чтобы выяснить, с каким типом движения связана эта область спин-решеточной релаксации, сопоставим результаты ЯМР, динамических, механических и диэлектрических исследований для ПСт и некоторых его производных, относящиеся к области температур $T < T_c$. На рис. 3 представлены зависимости $\lg f_m$ от $1/T$ для релаксационных процессов, наблюдавшихся указанными методами. f_m — соответствует частоте максимума механических или диэлектрических потерь, а в случае ЯМР связана с временем корреляции в минимуме T_1 , или в области сужения резонансной линии соотношением $f_m = 1/2\pi T_1$.

По данным динамических механических исследований [14—16, 9—11, 17—19], в ПСт наблюдается три релаксационных процесса (δ , γ и β). Отнесения этих процессов к тому или иному молекулярному механизму противоречивы, не говоря уже о разбросе самих данных. Так называемый δ -процесс (наиболее низкотемпературный), имеющий энергию активации 2—2,5 ккал/моль, связывают с движением фенильных радикалов, поскольку температурное положение δ -максимума изменяется при введении в кольцо заместителей [6], либо процесс вообще не наблюдается [20]. Однако не выяснено, связан ли δ -процесс с колебаниями фенильного радикала вокруг связи с основной цепью или с другим видом его движения. Второй, γ -процесс (энергия активации около 7 ккал/моль), обычно связывают с локальным движением тех участков главной цепи, где нарушение правильного порядка присоединения мономерных звеньев «голова к хвосту» приводит к появлению последовательности групп $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ [14, 15]. Однако авторы работы [16] считают, что и этот процесс обусловлен движением фенильных колец.

Наконец, β -процесс также приписывают согласованной переориентации фенильных групп [11], возможно, при участии звеньев главной цепи. Этот процесс по временам релаксации наиболее тесно примыкает к сегментальному, часто им замаскирован, и его удается выделить лишь при достаточно низких частотах воздействия.

Данные диэлектрических измерений [21] для ПСт в стеклообразном состоянии в схему трех процессов не укладываются. Один из двух про-

цессов, обнаруженных в ПСт методом спин-решеточной релаксации [1], хотя и близок к γ -процессу, однако, как было показано, связан с наличием низкомолекулярных примесей. В поли-*n*-метилстироле и П-*n*-ХСт [22] δ -процесс наблюдается при более высоких температурах, чем в ПСт.

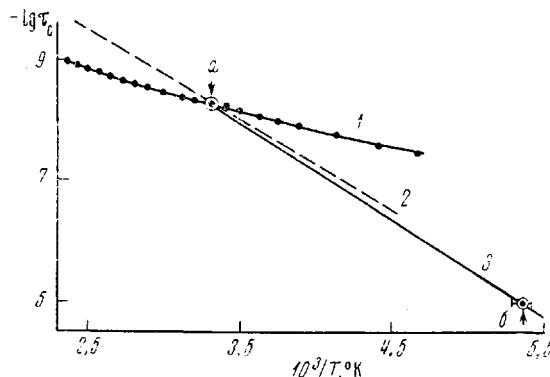


Рис. 4. Зависимость $\lg \tau_c$ от $1/T$ для α -метильных групп:

1 — в П- α -МСт; 2 — рассчитана по частотам туннельных переходов метильной группы при высоте потенциального барьера 7,9 ккал/моль [29]; 3 — проведена по наивероятным временам корреляции τ_c^* при температуре минимума T_1 (а) и перехода ΔH (б) [7].

В близкой температурно-частотной области релаксационный процесс обнаружен и диэлектрическим методом [13]. Релаксационный процесс в П-*n*-ХСт, обнаруженный методом спин-решеточной релаксации (минимум T_1 в районе $0—-20^\circ$), по температурно-частотному положению может быть сопоставлен с δ -процессом, наблюдаемым механическим методом, но скорее всего связан с низкомолекулярными примесями. Методом ЯМР широких линий в ПСт, П-*n*-ХСт и других полигалоидистиролах [8] наблюдали уменьшение второго момента ΔH^2 в области $50—70^\circ$. Это уменьшение ΔH^2 связывают с увеличением колебательной подвижности фенильных колец благодаря увеличению расстояния между ними вследствие конформационного перехода, обнаруженного для ориентированного ПСт рентгеновским методом. По своему температурно-частотному положению указанный релаксационный переход близок к β -процессу, наблюдаемому механическим методом [9—11]. Диэлектрическим методом β -процесс удалось обнаружить в П-*m*-ХСт [12], поскольку переориентация фенильных колец приводит к изменению ориентации диполей С—Cl в *мета*-положениях. Для П-*n*-ХСт этот процесс диэлектрическим методом не обнаруживается, так как ось колебаний кольца совпадает с направлением ориентации диполя.

При наблюдении резонанса ядер фтора обнаружены переходы на зависимости ΔH^2 от температуры в области $70—85^\circ$ для П-2-Ф-5-МСт и П-2,5-ДМСт [23, 24], которые связывают с синфазными крутильными колебаниями фенильных радикалов. Данный вывод подтверждается тем, что в полипарафторстироле такой переход не наблюдается благодаря тому, что атом фтора находится на оси колебаний кольца и не перемещается в пространстве [25].

Методом спин-решеточной релаксации при частоте резонанса протонов 18,6 Мгц (частота корреляции, соответствующая минимуму, равна 30 Мгц) наблюдать раздельно γ - и β -процессы не удается, так как соответствующие им области минимумов T_1 совмещены с областью минимума, связанной с сегментальной подвижностью. Сопоставление температурно-частотных положений областей релаксации, наблюдаемых различными методами, позволяет заключить, что изменение наклона зависимостей T_1 от T для ПСт и П-*n*-ХСт при температурах около 100° обусловлено наложением на области сегментальных минимумов областей $T_{1\min}$, связанных с переориентацией фенильных радикалов. Введение заместителей в орто- и мета-положения в П-2-Ф-5-МСт, П-2,5-ДМСт, П-3М-4ХСт и П-2-Х-3,4-ДМСт препятствует переориентации фенильных

радикалов [26] относительно С—С-связей с главной цепью и делает эту область релаксации необнаруживаемой.

Из данных по спин-решеточной релаксации для производных полистирола может быть сделана оценка энергии активации вращения метильных групп. Для метильных групп, присоединенных к фенильному кольцу, эта величина, оцененная по предельному наклону зависимостей $\lg T_1$ от $1/T$ в области температур -130 — -190° , для П-2-Ф-5-МСт, П-2-Х-3,4-ДМСт, П-2,5-ДМСт и П-3М-4ХСт составляет $0,7$ — 1 ккал/моль. Эти значения по порядку величины согласуются с величинами барьеров внутреннего вращения метильных групп, определенных по микроволновым вращательным спектрам таких соединений, как *n*-, *m*- и *o*-диметилбензолы ($0,5$ — 2 ккал/моль) [27].

Энергия активации заторможенного вращения α -CH₃-групп оценена по наклону зависимости $\lg \tau_c$ от $1/T$. Эта зависимость рассчитана при помощи соотношения Кубо — Томита [28] по данным для T_1 в области минимума без учета спектра τ_c и представлена на рис. 4. Стрелкой показано наивероятное время корреляции, определенное из условия минимума T_1 ($\omega\tau_c = 0,616$). Наклон высокотемпературной ветви ($\omega\tau_c \ll 1$) этой криволинейной зависимости дает энергию активации порядка 3,6 ккал/моль. Это значение, по-видимому, занижено из-за того, что не учтен спектр времен корреляции.

Допуская возможность переориентации α -метильных групп за счет туннельного эффекта, сопоставим экспериментальную и теоретическую зависимости $\lg \tau_c$ от $1/T$, вычисленные по данным для частот туннельных переходов при высоте потенциального барьера 7,9 ккал/моль [29]. Как видно из рис. 4, экспериментальная кривая имеет меньший наклон и большую кривизну, чем теоретическая, что также может быть обусловлено наличием спектра τ_c и изменением ширины спектра с температурой. При туннельных переориентациях α -CH₃-групп спектр τ_c может возникнуть, например, в результате разброса тормозящих барьеров по величине. Считая, что спектр времен корреляции симметричен в логарифмической шкале относительно наивероятного τ_c^* , по положению точки, соответствующей этому времени, относительно теоретической кривой 2 можно заключить, что величина потенциального барьера, препятствующего вращению α -метильных групп, составляет около 8 ккал/моль.

Величину энергии активации 8 ккал/моль дает также наклон прямой 3, проведенной через точки наивероятных значений τ_c^* , соответствующие температурно-частотному расположению минимума T_1 ($f_m = 3,0 \cdot 10^7$ гц, $10^3/T = 3,25^\circ\text{K}^{-1}$) и перехода на температурную зависимость ширины резонансной линии ($f_m = 10^4$ гц, $10^3/T = 5,3$ — $5,4^\circ\text{K}^{-1}$) [7].

Зависимости $\lg \tau_c$ от $1/T$ для сегментальных процессов в ПСт и его производных, рассчитанные по соотношению Кубо — Томита, представлены на рис. 5. Видно, что эти зависимости прямолинейны в интервале температур, охватывающем область минимумов T_1 . По их наклону были определены без учета спектра τ_c кажущиеся энергии активации сегментальных процессов U , приведенные в таблице. Там же сопоставлены температуры стеклования и температуры, соответствующие расположению сегментальных минимумов T_{\min} .

Как видно из таблицы, в исследованном ряду полимеров наблюдается в основном симбатное изменение T_c (значения T_c взяты из работы [30]) и температурного положения сегментального минимума T_1 , который расположен обычно на 90 — 100° выше T_c . Введение заместителей в фенильное

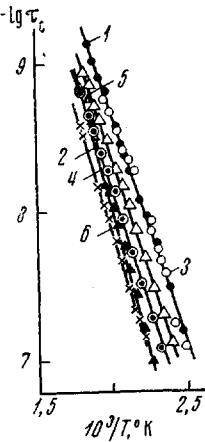


Рис. 5. Зависимости $\lg \tau_c$ от $1/T$ для сегментальных процессов:

1 — в ПСт, 2 — П-*n*-ХСт, 3 — П-2-Ф-5-МСт, 4 — П-2,5-ДМСт, 5 — П-3-М-4-ХСт и 6 — П-2-Х-3,4-ДМСт

кольцо (CH_3 , F, Cl) существенно тормозит сегментальную подвижность. Наибольшее торможение оказывают заместители (особенно полярные), стоящие в *пара*- и *ортого*-положениях. Так, введение хлора в *пара*-положение сдвигает область $T_{1\min}$, связанную с сегментальной подвижностью, почти на 40° по сравнению с ПСт. На столько же увеличивается и температура стеклования П-*n*-ХСт.

Энергии активации сегментальных процессов при $T \gg T_c$
по данным ЯМР

Полимеры	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{1\min}, ^\circ\text{C}$	$U \pm 0,3,$ kкал/моль
ПСт	80—90	193	14,6
П-2-Ф-5-МСт	100—110	190	14,8
П-3-М-4-ХСт	114	212	15,0
П- <i>n</i> -ХСт	126—130	230	15,2
П-2,5-ДМСт	143—148	234	19,7
П-2-Х-3,4-ДМСт	150 *	250	16,3
П- α -МСт	140—170	253	—

* Определено С. К. Захаровым в ИВС АН СССР.

Введение заместителей в *мета*-положения приводит, наоборот, к сдвигу сегментального минимума в сторону более низких температур, вероятно, вследствие меньшей плотности упаковки макромолекул, например в П-3-М-4-ХСт по сравнению с П-*n*-ХСт. Метильная группа или атом хлора в положении 2 оказывают, по-видимому, сильное стерическое торможение сегментальной подвижности в П-2,5-ДМСт и П-2-Х-3,4-ДМСт. Уменьшение Ван-дер-ваальсового радиуса R заместителя в положении 2 приводит к значительному уменьшению его тормозящего влияния. Так, сравнение П-2,5-ДМСт с П-2-Ф-5-МСт показывает, что замена метильной группы ($R = 2 \text{ \AA}$) на атом фтора ($R = 1,35 \text{ \AA}$) понижает температуру, соответствующую $T_{1\min}$, более, чем на 40° . Уменьшается также энергия активации сегментального процесса. Значительное стерическое торможение сегментальной подвижности создают метильные группы в α -положении. Так, минимум сегментальной подвижности в П- α -МСт сдвинут на 60° в сторону более высоких температур по сравнению с ПСт.

Выводы

1. Области $T_{1\min}$, наблюдаемые в стеклообразных полистиролах (ПСт) и поли-*n*-хлорстиролах (П-*n*-ХСт), связаны с наличием низкомолекулярных примесей и в тщательно очищенных образцах отсутствуют. Движение фенильных радикалов в этих полимерах проявляется в виде изменения наклона зависимости T_1 от T ниже 100° в результате наложения двух областей релаксации.

2. В производных ПСт, содержащих присоединенные к фенильному кольцу метильные группы, низкотемпературные области релаксации обусловлены вращением этих групп вокруг осей симметрии третьего порядка. Барьеры, препятствующие вращению указанных метильных групп, порядка $0,7—1 \text{ ккал/моль}$.

3. Вращение метильных групп в α -положении значительно более заторможено. Барьер внутреннего вращения составляет около 8 ккал/моль .

4. Сегментальная подвижность зависит от вида и положения заместителей в звене. Наибольшее торможение оказывают заместители в *ортого*- и *пара*-положениях в кольце и у α -углеродного атома.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. I. Hunt, J. G. Powles, A. E. Woodward, Polymer, 5, 323, 1964.
2. H. Y. Carr, E. M. Purcell, Phys. Rev., 94, 630, 1954.
3. В. А. Шевелев, Приборы и техника эксперимента, 1965, № 3, 135.
4. J. G. Powles, B. I. Hunt, Phys. Letters, 14, 202, 1965.
5. J. E. Anderson, W. P. Slichter, J. Phys. Chem., 69, 3099, 1965.
6. A. Odajima, J. A. Sauer, A. E. Woodward, J. Polymer Sci., 57, 107, 1962.
7. A. Odajima, A. E. Woodward, J. A. Sauer, J. Polymer Sci., 55, 181, 1961.
8. R. Kosfeld, Kolloid-Z., 172, 182, 1960.
9. K. Schmieder, K. Wolf, Kolloid-Z., 134, 149, 1953.
10. K. Yamamoto, Y. Wada, J. Phys. Soc. Japan, 12, 374, 1957.
11. K. H. Illers, E. Jenckel, Rheol. Acta, 1, 322, 1958.
12. A. J. Gurtis, SPE Trans., 2, 82, 1962.
13. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 4, 1732, 1962.
14. K. H. Illers, E. Jenckel, J. Polymer Sci., 41, 528, 1959.
15. M. Baccaredda, E. Butta, V. Frosini, J. Polymer Sci., B3, 189, 1965.
16. J. Hirose, Y. Wada, Rep. Progr. Polymer Phys. Japan, 9, 287, 1966.
17. J. M. Crissman, A. E. Woodward, J. A. Sauer, J. Polymer Sci., A3, 2693, 1965.
18. R. D. McCammon, J. M. Crissman, J. Acoust. Soc. America, 34, 1703, 1962.
19. K. M. Sinnott, SPE Trans., 2, 65, 1962.
20. M. Baccaredda, E. Butta, V. Frosini, P. L. Magagnini, J. Polymer Sci., A2, 789, 1966.
21. Н. Тохги, Н. Масао, О. Шиге гарн, J. Appl. Phys., 6, 1138, 1967.
22. V. Frosini, P. L. Magagnini, Europ. Polymer J., 2, 129, 1966.
23. Р. А. Абдарашидов, Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, А. И. Кольцов, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., 5, 405, 1963.
24. М. В. Волькенштейн, А. Н. Кольцов, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., 7, 296, 1965.
25. А. Абдарашидов, Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, А. И. Кольцов, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., 6, 1871, 1964.
26. Ф. П. Григорьева, Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., A11, 962, 1969.
27. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, изд-во АН СССР, 1959, стр. 64.
28. R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan, 9, 888, 1954.
29. E. O. Stejskal, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., 28, 388, 1958.
30. K. R. Dunham, J. W. H. Faber, J. Vandenberghe, W. F. Fowler, J. Appl. Polymer Sci., 7, 897, 1963.

SPIN-LATTICE PROTON RELAXATION IN POLYSTYRENE AND ITS DERIVATIVES

V. A. Shevelev

Summary

The spin-lattice proton relaxation in polystyrene (PSt) and some of its halogen- and methyl derivatives has been studied. The minima T_1 , observed below the glass transition temperature in PSt and poly-*p*-chlorostyrene are due to the presence of low molecular impurities and are absent in carefully purified samples. Comparison of the results of dynamic, mechanical, dielectric and NMR studies led to the conclusion that the minimum T_1 , which is associated with the mobility of phenyl radicals in these polymers is overlapped by the minimum associated with the motion of the main chain segments. The overlapping of these relaxation regions results in a change of the slope of the curve of T_1 versus the temperature below 100°. Examination of the PSt derivatives containing methyl groups attached to the phenyl ring revealed a minimum in the vicinity of -200° associated with the rotation of methyl groups. The energy barriers of rotation are 0.7-1 Kcal/mole. The respective value for α -methyl groups is 8 Kcal/mole. The mobility of the main chain segments depends on the form and position of the substituents in monomer units. The substituents in *ortho*- and *para*-positions in the ring and at the α -carbon atom hinder their motion most.