

УДК 541.64:539.107

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ПОЛИМЕРАХ
С ДЛИННОЦЕПНЫМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ

Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. А. Шевелев,
В. П. Шибаев, Н. А. Платэ

Полимерам с длинноцепными боковыми группами (поли- α -олефинам, полиалкилакрилатам, полиалкилметакрилатам и др.) свойственна упорядоченность в расположении боковых цепочек, которая приводит к ограничению набора возможных конформаций основной цепи изолированной макромолекулы и переходит в кристаллическую структуру в полимере в блоке [1—6]. Появление упорядоченных структур в растворе и в блоке возможно в результате благоприятного сочетания двух факторов: взаимодействия между боковыми цепями и наличия достаточной подвижности участков макромолекулы в пределах главной или боковой цепей, которая обеспечивает необходимые конформационные перестройки.

Изучение молекулярной подвижности в полимерах с длинноцепными боковыми группами представляет существенный интерес как с точки зрения исследования природы и особенностей их газокристаллической структуры, так и в связи с широким использованием соответствующих им мономеров в качестве моделей для изучения кинетики и механизма твердофазной полимеризации [7—9].

Поскольку характер упаковки и подвижность молекул в твердой фазе оказывают доминирующее влияние на скорость полимеризации и молекулярное строение образующихся полимерных цепей, необходимо установление определенных корреляций между структурой и релаксационным поведением полимерных и соответствующих им мономерных соединений.

В настоящей работе молекулярная подвижность в высших гомологах полиалкилакрилатов, полиалкилметакрилатов и сложных поливиниловых эфиров была изучена методом релаксации дипольной поляризации и спин-решеточной релаксации. Релаксационное поведение сопоставляется с соответствующими закономерностями, наблюдаемыми в кристаллических мономерах, которые являются структурными аналогами указанных полимеров.

Экспериментальная часть

Релаксация дипольной поляризации и спин-решеточная релаксация полимеров с длинноцепными кристаллизующимися боковыми группами были изучены на примере полигексадецилакрилата (ПА-16), полигексадецилметакрилата (ПМА-16), поливинилстеарата (ПВс-17) и соответствующих им мономеров (А-16, МА-16 и Вс-17)*. Методики получения мономеров и полимеров описаны в [4].

Дизлектрические измерения выполнены при частотах $4 \cdot 10^2$ — $1,5 \cdot 10^6$ Гц в интервале температур от -160 до 180° .

Образцы для дизлектрических измерений блочных полимеров или мономеров готовили быстрым охлаждением (в течение 15—30 мин.) расплава полимера (или мономера) от температуры на 15 — 20° выше температуры плавления $T_{\text{пл}}$ до комнатной. Измерения емкости и тангенса угла дизлектрических потерь $\text{tg } \delta$ проводили в двухэлектродной ячейке, причем одним из электродов служила чашка, в которой за-

* Цифры указывают число углеродных атомов в алкильной группе.

ствовал расплав, а вторым — прижимной диск. Материалы чашки и диска — хромированная латунь.

Во избежание влияния влаги на диэлектрические характеристики образцы полимеров и мономеров перед измерениями выдерживали над P_2O_5 , а измерения систем проводили в вакууме (10^{-2} мм).

Измерения времени спин-решеточной релаксации T_1 выполнены на импульсном спектрометре при частоте протонного резонанса 18,6 Гц. Интервал температур измерения составлял —180—120°. Использовали последовательность импульсов 180 и 90°. Образцы полимеров или мономеров для ЯМР-измерений помещали в герметизированные пирексовые ампулы.

Температуры плавления полимеров и мономеров определяли методом ДТА на приборе «Дериватограф» (Венгрия).

Результаты и их обсуждение

Для всех представленных на рис. 1 полимеров характерно наличие областей $\text{tg } \delta_{\max}$ при -110 — -90° и вблизи $T_{\text{пл}}$. Мономеры А-16 и Вс-17 также проявляют две области $\text{tg } \delta_{\max}$ — при -70 — -50° и в интервале плавления. Мономер МА-16 обнаруживает лишь одну область $\text{tg } \delta_{\max}$ вблизи $T_{\text{пл}}$.

Процессы при низких температурах являются релаксационными, о чем свидетельствует смещение области $\text{tg } \delta_{\max}$ в сторону высоких температур при увеличении частоты измерений. Связь температуры и частоты максимума $\text{tg } \delta$ (f_m) данного процесса показана на рис. 2 в виде функций $\lg f_m = \varphi(1/T)$. Видно, что T — f_m координаты данной области $\text{tg } \delta_{\max}$ полимеров группируются в близком интервале значений. То же можно сказать и о процессах в А-16 и Вс-17.

Энергия активации дипольной поляризации, определенная из наклона прямых рис. 2, соответствует 11,9 и 11 ккал/моль для ПА-16, ПМА-16, ПВс-17 и ПВс-18 и 15 ккал/моль для А-16 и Вс-17 соответственно.

Каждая из рассматриваемых систем содержит в мономерном звене одну полярную группу — СОО. Следовательно, в закристаллизованном состоянии в мономере и в полимере эта группа сохраняет свою подвижность при низких температурах, обусловливая релаксацию дипольной поляризации, которая осуществляется, вероятно, по одинаковому механизму. Об этом свидетельствуют близкие значения времен релаксации τ и энергий активации U поляризации групп СОО и приблизительно одинаковый порядок величин $\text{tg } \delta_{\max}$. Некоторые отличия в величинах релаксационных параметров исследованных полимеров могут быть объяснены особенностями их молекулярного строения.

Известно, что в аморфных гомологах полиалкилметакрилатов и акрилатов в стеклообразном состоянии подвижность групп СОО существенно зависит от присутствия α -метильной группы. Последняя вносит дополнительную заторможенность основной цепи, что ведет к повышенным по сравнению с полиалкилакрилатами значениям τ и U [10]. В кристаллических высших гомологах ПА-16 и ПМА-16 соотношение τ и U обратное: большая подвижность, т. е. меньшие τ и U принадлежат ПМА-16.

Последнее можно связать с различием в упаковке макромолекул ПА-16 и ПМА-16. Действительно, поскольку кристаллизация ПА-16 осуществляется по типу двухслойной упаковки боковых ответвлений с включением основной цепи в состав кристаллитов, подвижность СОО-групп совместно с участком основной цепи при низких температурах будет значительно ниже по сравнению с подвижностью той же кинетической единицы ПМА-16, основная цепь которой не входит в состав кристаллита. Для полимеров, имеющих двухслойную упаковку боковых цепей (ПА-16 и ПВс-17), но различающихся способом присоединения алкильных групп к основной цепи, значения $\text{tg } \delta_{\max}$ и U оказываются достаточно близкими, хотя в ПВс-17 низкотемпературный процесс релаксации по сравнению с ПА-16 смещен в сторону более низких температур.

Исследование молекулярного движения в мономерах выявило наличие релаксации дипольной поляризации для А-16 и Вс-17 в области -70 —

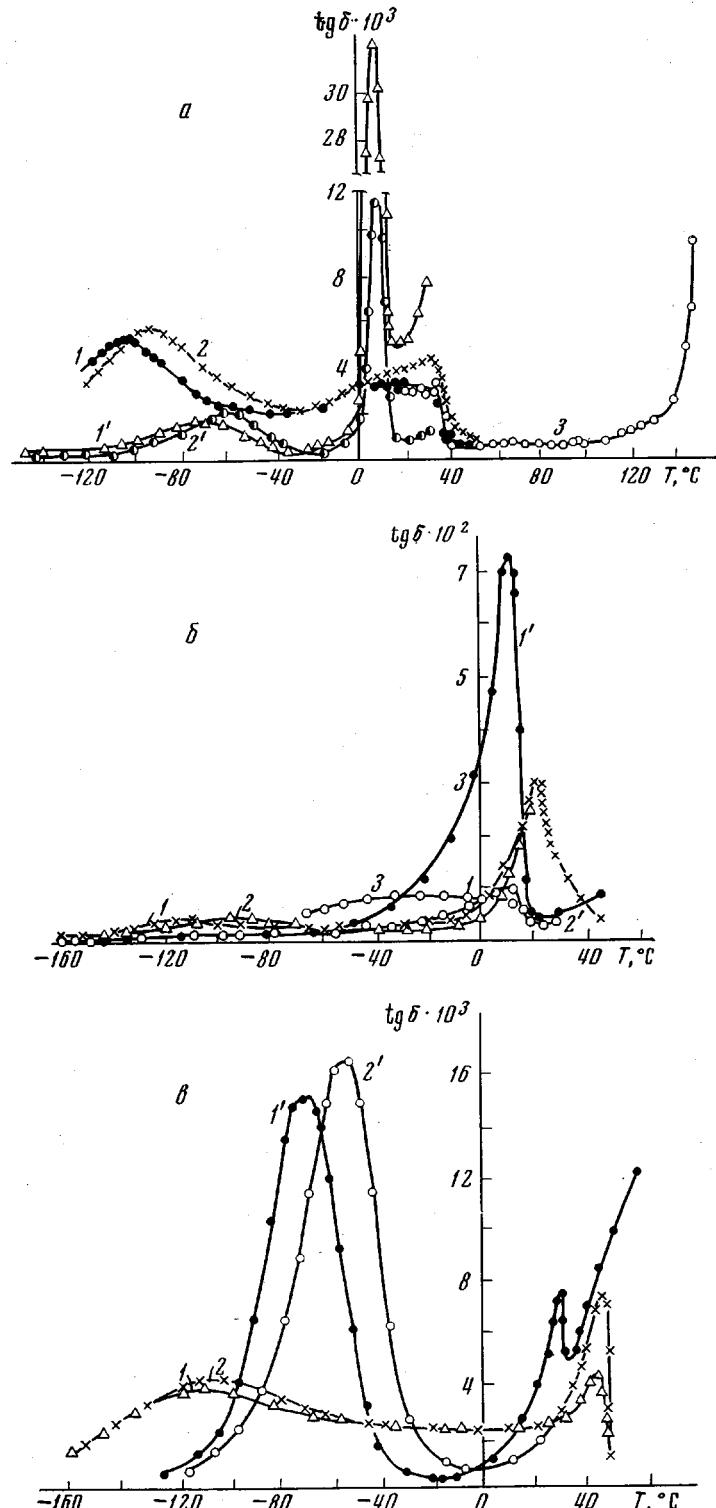


Рис. 1. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ ПА-16 (1–3) и А-16 (1', 2') при частотах 1 кгц (1, 1') и 10 кгц (2, 2') (а), ПМА-16 (1–3) и МА-16 (1', 2') при частотах 1 кгц (1, 1'), 10 кгц (2, 2') и 30 мгц (3) (б) и ПВс-17 (1, 2) и Вс-17 (1', 2') при частотах 1 кгц (1, 1') и 10 кгц (2, 2') (в)

-50° и полное отсутствие низкотемпературного релаксационного процесса для МА-16.

Различие в величинах $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ и U для А-16 и Вс-17 определяется, по-видимому, содержанием различных кристаллических форм (ромбической, триклинической и гексагональной) в указанных мономерах, соотношение между которыми зависит от условий приготовления образцов [11].

Обнаружение низкотемпературных релаксационных процессов в мономерах А-16 и Вс-17 представляет значительный интерес с точки зрения

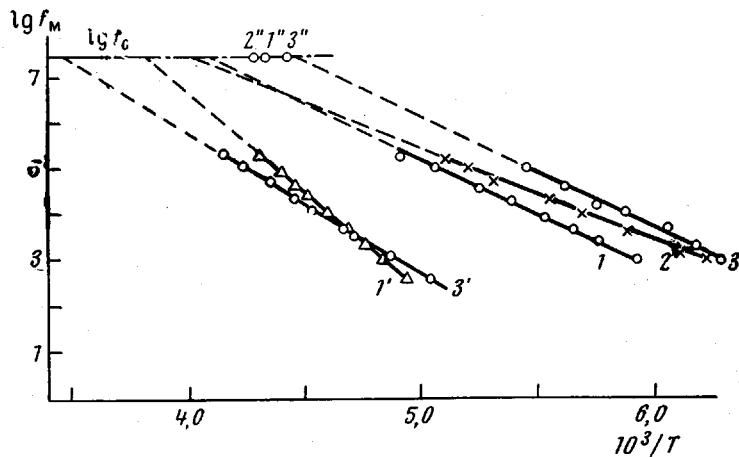


Рис. 2. Зависимости $\lg f_m = \varphi(1/T)$ ПА-16 (1), ПМА-16 (2), ПВс-17 (3) и их мономеров (те же цифры со штрихами)

1''—3'' — координаты $\lg f_c$ и температуры минимума T_1 в области релаксации при -40° ПА-16, ПМА-16 и ПВс-17 соответственно

понимания ряда процессов ускорения реакций твердофазной полимеризации, протекающих при низких температурах и часто не имеющих до сих пор однозначной интерпретации [7—9]. Отсутствие релаксации дипольной поляризации для МА-16 при низких температурах обусловлено упаковкой молекул в триклинической модификации и трудностью реализации гексагональной упаковки, которая допускает вращение отдельных участков макромолекул, включающих СОО-группы [11].

Сравнение параметров молекулярной подвижности (U , τ и $\operatorname{tg} \delta_{\max}$) для ПА-16 и ПВс-17 и их мономеров показывает, что полярная группа обладает большей подвижностью в полимере, чем в мономере. Температуры $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ низкотемпературного процесса поляризации для ПА-16 и ПВс-17 лежат на $40—50^\circ$ ниже соответствующих величин для мономеров. Подобное явление обусловлено гексагональной упаковкой боковых ответвлений макромолекул полимеров, стабильной вплоть до -196° и допускающей свободу вращения участков макромолекул, включающих СОО-группу. Мономеры в области низких температур существуют в триклинической (А-16), ромбической (Вс-17) или смешанных кристаллических модификациях, значительно ограничивающих свободу вращения полярных групп [11].

Процесс, наблюдаемый в рассматриваемых системах вблизи $T_{\text{пл}}$, имеет более сложную природу. Низкотемпературная ветвь зависимости $\operatorname{tg} \delta = \varphi(T)$ смещается при изменении частоты или температуры так, как это характерно для релаксации дипольной поляризации. Однако рост $\operatorname{tg} \delta$ переходит в понижение при температуре, не зависящей от частоты, причем спад кривой более резок (в пределах $2—5^\circ$), чем подъем. Температура, при которой происходит снижение величин $\operatorname{tg} \delta$, близка к $T_{\text{пл}}$, определенной методом ДТА [6, 11] (таблица).

Следовательно, в кристаллических полимерах ПА-16, ПМА-16 и ПВс-17 для состояния предплавления характерно движение кинетических единиц,

усиливающих подвижность полярных групп, что обусловливает появление релаксации дипольной поляризации вблизи $T_{\text{пл}}$. При этом для полимеров, имеющих двухслойную упаковку боковых цепей (ПА-16 и ПВс-17), интервал предплавления несколько шире, чем у ПМА-16.

Для ПА-16 в области предплавления имеет место еще один пик $\text{tg } \delta$, частично совмещенный с процессом, который наблюдается при плавлении всех исследованных нами систем. При 1 кГц пик $\text{tg } \delta$ проявляется в области

$T_{\text{пл}}$ полимеров и мономеров, определенные различными методами

Полимер, мономер	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$		
	ДТА	$\text{tg } \delta = \varphi(T)$	$T_1 = \varphi(T)$
ПА-16	38	35—40	32—40
A-16			—
гексагональная форма	20	8—15	
триклиническая форма	26		
ПМА-16	22	23—26	18—20
МА-16	20	13—18	0—6
ПВс-17	49,5	45—48	42—50
Вс-17	34	30—32	6

8—12° и смещается к высоким температурам при повышении частоты. Появление этого пика можно связать с переходом от двухслойной к однослойной упаковке боковых ответвлений ПА-16, регистрируемого рентгенографическим методом за 5—6° до температуры плавления [12]. В ПВс-17, для которого рентгенографическим методом также наблюдается изменение величины большого периода вблизи температуры плавления, дополнительная область $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ не обнаружена. Вероятно, область $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$, соответствующая изменению кристаллической упаковки в ПВс-17, в значительной мере совмещена с областью диэлектрических потерь при плавлении, вызываемой кажущееся расширение этой области.

При температуре, соответствующей $T_{\text{пл}}$, времена релаксации дипольной поляризации резко изменяются, нарушается условие наблюдения $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$, выражющееся в соотношении $2\pi f t = 1$, и на кривой $\text{tg } \delta = \varphi(T)$ появляется резкий спад.

Хотя в области плавления величина $\text{tg } \delta$ в пределах 20—30% зависит от термической истории образца, получить определенную информацию о влиянии отжига на интервал плавления полимера (мономера) из диэлектрических измерений не удалось, как и при отжиге полимеров с длинноцепочечными боковыми группами [3, 4].

Выше температуры плавления постоянство значений $\text{tg } \delta$ в области 40—110° для ПА-16 (рис. 1, а, кривая 3) свидетельствует о неизменности характера молекулярного движения кинетических единиц, включающих группу COO. При 110° и выше рост $\text{tg } \delta$ связан с возрастанием при высоких температурах ионной проводимостью полимера, так как диэлектрическая проницаемость ПА-16 при 110° не проявляет соответствующего роста. Измерения $\text{tg } \delta = \varphi(T)$ при более высоких частотах (до 1,5 МГц) сдвигают область возрастания $\text{tg } \delta$, связанную с электропроводностью, к высоким температурам. Однако до 190°, т. е. температуры, где появляются признаки деструкции ПА-16, в отсутствие влияния электропроводности $\text{tg } \delta$ почти не зависит от температуры.

Рентгенографическое исследование [12] ПА-16 при температурах от 40 до 110° показало наличие высокого порядка в расположении боковых ответвлений макромолекул этого полимера, для которого при температуре 110° сохраняется однослойная упаковка метиленовых групп с величиной большего периода 26 Å.

Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации протонов T_1 для исследуемых полимеров представлены на рис. 3, а. В кристаллизующихся ПА-16, ПМА-16 и ПВс-17 ниже температур плавления четко обнаруживаются две области $T_{1\text{мин}}$: при -130 и -40° . В аморфном ПА-10, представленном для сравнения (кривая 4), кроме отмеченных двух областей, существует еще третья с $T_{1\text{мин}}$, в районе $20-30^\circ$. Область минимума T_1 при -130° , так же как и в низших гомологах данных рядов, на-

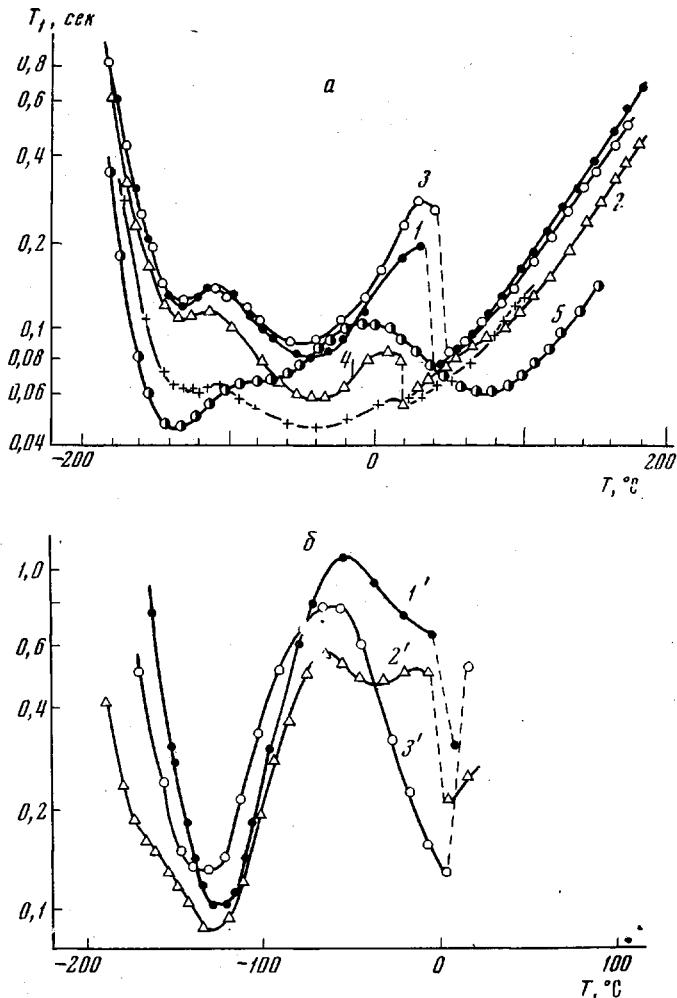


Рис. 3. Температурные зависимости времени T_1 в ПА-16 (1), ПМА-16 (2), ПВс-17 (3), ПА-10 (4), ПА-4 (5), А-16 (1'), МА-16 (2') и Вс-17 (3')

пример в полибутилакрилате (ПА-4) (кривая 5), может быть связана с вращением группы CH_3 на конце боковой цепи [13—15]. Глубина этой области минимума определяется относительным числом протонов в звене, приходящихся на группу CH_3 боковых цепей, и практически не зависит от степени кристалличности полимеров. Меньшее значение $T_{1\text{мин}}$ для ПМА-16, обнаруженное в этой области, объясняется наложением соседней области минимума, которая для ПМА-16 несколько интенсивнее, чем в ПА-16 и ПВс-17.

Особый интерес представляет вторая область релаксации при -40° . Исходя из сопоставления с ПА-4, эта область может быть связана с подвиж-

ностью боковой цепи в целом или с движением кинетически независимых участков алькильных боковых цепей [13, 14]. По сравнению с ПА-4, рассматриваемая область $T_{\text{мин}}$ в аморфном ПА-10 и в кристаллизующихся ПА-16, ПМА-16 и ПВс-17 сдвинута в сторону более высоких температур, что свидетельствует об увеличении взаимодействия между боковыми цепями с ростом их длины. Совпадение областей $T_{\text{мин}}$ для ПА-10 и кристаллических полимеров может быть связано с частичной кристаллизацией ПА-10 в процессе проведения опыта, поскольку при длительном охлаждении этот полимер также кристаллизуется в гексагональной форме, хотя и имеет меньшую степень кристалличности.

В кристаллизующихся ПА-16, ПМА-16 и ПВс-17 глубина области $T_{\text{мин}}$ значительно меньше, чем в ПА-10, хотя доля протонов, приходящаяся на боковые цепи, возросла. Аналогичные результаты получены Слихтером [15] для ПМА-12 и ПМА-22. Возможно, при кристаллизации ПА-16, ПМА-16 и ПВс-17 часть боковых цепей, точнее их алькильных участков, оказывается более заторможенной за счет большой степени кристалличности этих полимеров по сравнению с ПА-10. Это эквивалентно уменьшению относительного числа протонов, приходящихся на подвижные алькильные цепочки. Меньшее значение $T_{\text{мин}}$ в ПМА-16 по сравнению с ПА-16 и ПВс-17 свидетельствует о большей дефектности его кристаллической структуры. Последнее может быть следствием однослоевой упаковки цепей ПМА-16. С меньшей степенью вероятности пониженные значения $T_{\text{мин}}$ в ПМА-16 могут быть обусловлены наложением области релаксации, связанной с вращением α -CH₃-групп, так как относительное число протонов, приходящихся на α -CH₃-группы, мало. В полиалкилметакрилатах движение α -CH₃-групп обычно наблюдается при -10 — -15° [13]. Удлинение боковой цепи, как известно, ведет к понижению температуры стеклования полимеров и, следовательно, к сдвигу области минимума T_1 , связанного с сегментальной подвижностью, в сторону более низких температур. Поэтому область минимума T_1 , наблюдавшаяся в ПА-10 при 20 — 30° , т. е. примерно на 50° ниже, чем в ПА-4, может быть связана с сегментальной подвижностью.

Выше $T_{\text{пл}}$ в зависимости $T_1 = \varphi(T)$ для ПМА-16 проявляется слабо выраженная область релаксации, которая, по-видимому, связана с сегментальным движением макромолекул. Для ПА-16 и ПВс-17, не имеющих α -метильных групп, существенно тормозящее движение основной цепи, сегментальная подвижность при данной частоте резонанса должна иметь место при более низких температурах, где ее проявление накладывается на эффекты, вызванные плавлением. Методом диэлектрических потерь процесс дипольно-сегментальной релаксации не обнаружен. Если учесть закономерности изменения температуры $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ (при постоянной частоте) или температуры стеклования T_c в гомологических рядах полиалкилакрилатов или полиалкилметакрилатов [19], появление области $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ дипольно-сегментальных потерь следовало бы ждать при температурах, при которых полимер находится в кристаллическом состоянии. Однако релаксация дипольной поляризации при -110 — -90° не может быть приписана дипольно-сегментальному типу, так как параметры τ и U низкотемпературного процесса дипольной поляризации в полимерах не превышают таковых для соответствующих им кристаллических мономеров. Это указывает на локализацию кинетической единицы в объеме не более одного звена. Отсюда можно заключить, что сегментальное движение при $T < T_{\text{пл}}$ не реализуется, основные цепи исследуемых полимеров являются кинетически жесткими.

В кристаллических мономерах А-16, Вс-17 и МА-16, как и в их полимерах, обнаруживается $T_{\text{мин}}$ при -130° , обусловленный вращением CH₃-групп на концах алькильных цепочек в МА-16 область $T_{\text{мин}}$ со стороны низких температур (вблизи -160°) искажена наложением релаксации,

связанной с вращением α -метильных групп, которое в мономере существенно облегчено благодаря соседству с двойной связью. Уже упоминалось, что в полимере вращение $\alpha\text{-CH}_3$ -групп вызывает появление $T_{1\text{min}}$ при $-10 - -15^\circ$, т. е. на 150 выше, чем в мономере. Заторможенность при этом вносится стерическим перекрыванием α -метильных групп соседних по цепи мономерных звеньев [18].

Область спин-решеточной релаксации, проявляющаяся в полимерах при -40° , в мономерах отсутствует вследствие значительной заторможенности движения алкильных ответвлений, кристаллизующихся в триклинической или ромбической форме. Протоны алкильного участка обретают подвижность лишь в области предплавления, о чем свидетельствует снижение величины $T_{1\text{min}}$ при температурах выше -50° вплоть до плавления.

Экстраполируя функции $\lg f_m = \varphi(1/T)$ диэлектрических измерений мономеров к частоте, соответствующей наивероятнейшему времени корреляции (к 30 $M\text{гц}$, как будет показано ниже), мы можем оценить температуру, при которой следует ждать проявления спин-решеточной релаксации, аналогичной по механизму релаксации дипольной поляризации кристаллических мономеров при $-70 - -60^\circ$. Эта температура соответствует -4 и 17° для А-16 и Вс-17 соответственно, т. е. лежит в области предплавления мономеров, что затрудняет прямое экспериментальное определение $T_{1\text{min}}$, поскольку уже вся молекула приобретает способность к движению.

Снижение величины T_1 в области плавления полимеров так же, как и одновременное изменение значений $\operatorname{tg} \delta$, происходит в достаточно узком интервале температур, что свидетельствует о высокой степени совершенства кристаллических областей, образованных боковыми метиленовыми группами.

Таким образом, в полимерах с кристаллизующимися боковыми цепями диэлектрический метод обнаруживает в кристаллическом состоянии подвижность боковых полярных групп, смежных с основной цепью. По данным спин-решеточной релаксации, макромолекулы тех же кристаллических полимеров проявляют не только вращение метильных групп относительно оси C_3 , но и движение боковых алкильных цепочек. Если механизмы диэлектрической и спин-решеточной релаксации одинаковы, т. е. полярная группа и алкильная цепочка составляют единую кинетическую единицу, то наивероятнейшее время диэлектрической релаксации и время корреляции τ_c^* при температуре минимума T_1 должны быть близки.

На рис. 2 отмечена частота $f_c = 1/2 \pi \tau_c^*$ и температура минимума T_1 . τ_c^* определяется из условия $\omega \tau_c^* = 0,616$, и при частоте резонанса 18,6 $M\text{гц}$ f_c соответствует 30 $M\text{гц}$. Из рисунка следует, что линейно экстраполированные к температуре минимума T_1 значения функции $\lg f_m = \varphi(1/T)$ не совпадают с $\lg f_c$. Законность линейной экстраполяции $\lg f_m = \varphi(1/T)$ к частоте 30 $M\text{гц}$ была проверена измерениями $\operatorname{tg} \delta = \varphi(T)$ ПМА-16 при этой частоте (рис. 1, б). В связи с этим можно предположить, что группа СОО и алкильный участок (возможно, его часть) в своем движении независимы и принадлежат к разным кинетическим единицам.

Основываясь на выводах, сделанных ранее при изучении релаксации дипольной поляризации полиалкилакрилатов, полиалкилметакрилатов и их сополимеров [10], можно предположить, что движение групп СОО в ПА-16 и ПМА-16 происходит совместно с некоторыми углеродными атомами основной цепи.

Выходы

1. В полимерах с длинноцепочечными боковыми группами — полигексадецилакрилате (ПА-16), полигексадецилметакрилате (ПМА-16) и поливинилстеарата (ПВс-17) — в кристаллическом состоянии методами диэлектрических потерь и спин-решеточной релаксации обнаружено существование трех форм молекулярного движения, локализованного в пределах

небольших кинетических единиц: вращение групп CH_3 относительно оси C_3 , движение групп COO , возможно, совместно с ближайшими углеродными атомами основной (ПА-16 и ПМА-16) или боковой (ПВс-17) цепей и движение алкильных участков боковых цепей, происходящее благодаря газокристаллическому состоянию полимеров.

2. Параметры релаксации поляризации группы COO при низких температурах в основном определяются типом кристаллической упаковки макромолекул. Химическое строение (присутствие α -метильных групп, способ присоединения COO к основной цепи, переход от мономера к полимеру) существенного влияния не оказывает.

3. Указанными методами сегментальное движение макромолекул в застекаллизованном состоянии полимеров ПА-16, ПМА-16 и ПВс-17 не обнаруживается. Это свидетельствует о большой кинетической жесткости основной цепи, причиной которой является наличие газокристаллической упорядоченности боковых цепей.

Институт высокомолекулярных соединений

Поступила в редакцию

АН СССР

27 IV 1970

Московский государственный университет

им. М. В. Ломоносова

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Greenberg, T. Alfrey, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6280, 1954.
2. W. S. Port, J. E. Hansen, E. E. Jordan, T. I. Dietz, D. Swern, J. Polymer Sci., 7, 207, 1951.
3. M. G. Broadhurst, E. R. Fitzgerald, A. Burg, J. Appl. Phys., 32, 972, 1961.
4. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 216, 1968.
5. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, Д. Харди, К. Нитрай, Высокомолек. соед., А11, 345, 1969.
6. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А12, 140, 1970.
7. N. Morosoff, H. Morawetz, B. Post, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3035, 1965.
8. Gy. Hardy, K. Nyitrai, F. Cser, Gy Cselik, J. Nagy, Europ. Polymer J., 5, 133, 1969; Gy. Hardy, K. Nyitrai, J. Varga, M. Patkó, Periodica Polytechn. Chem. Engng, 9, 137, 1965.
9. M. J. Bowden, Y. H. O'Donnell, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1657, 1969.
10. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Н. Н. Иванов, А. С. Нигманходжаев, Высокомолек. соед., А9, 778, 1967.
11. Б. С. Петрухин, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А12, 687, 1970.
12. Б. С. Петрухин, Диссертация, 1969.
13. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., А9, 2442, 1967.
14. L. J. Megill, J. A. Sauers, A. E. Woodward, J. Polymer Sci., 3, 4243, 1965.
15. W. P. Slichter, D. D. Davis, J. Appl. Phys., 35, 10, 1964.
16. W. P. Slichter, J. Polymer Sci., C14, 33, 1966.
17. A. Turner-Jones, Makromolek. Chem., 71, 1, 1964.
18. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., А10, 617, 1968.
19. S. S. Kogers, L. Mandelkern, J. Phys. Chem., 61, 985, 1957.

MOLECULAR MOBILITY IN POLYMERS WITH LONG-CHAIN SIDE GROUPS

T. I. Borisova, L. L. Burshtein, V. A. Shevelev, V. P. Shibaev,

N. A. Plate

Summary

The molecular mobility in polymers with long-chain side groups: poly(hexadecyl acrylate), poly(hexadecyl methacrylate) and poly(vinyl stearate) and their monomers has been studied by the dielectric loss and spin-lattice proton relaxation methods. Three forms of molecular motion have been found to exist in the crystalline state: rotation of CH_3 groups at the ends of the side chains, motion of COO groups (possibly together with the nearest carbon atoms of the main or side chains) and motion of the alkyl sections of the side chains, which is due to the gas-crystalline state of the polymer with hexagonal packing of side chains. The relaxation values of dipole polarization of COO groups in polymers are determined mainly by the type of crystalline packing of macromolecules. The segmental motion is not observed in the crystallized state on account of large kinetic rigidity of the main chain resulting from the gas-crystalline ordering of the side chains.