

УДК 541.64:543.422.27

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
ИМИНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ (СПИНОВЫЙ ЗОНД)
В ПОЛИМЕРАХ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ЧАСТОТ ВРАЩЕНИЯ**

В. Б. Стрюков, Т. В. Соснина, А. М. Крайцберг

Как известно, полимеры характеризуются широким спектром релаксационных свойств [1]. При этом каждый новый способ исследования дает свои характеристики особенностей структурной упаковки и микродинамики полимерных молекул. К таким новым методам принадлежит развивающийся в последнее время [2–8] способ исследования полимеров методом ЭПР с помощью изучения молекулярной подвижности стабильных иминоксильных радикалов, вводимых в полимеры либо способом диффузии из паров, либо совмещением с растворителем (метод парамагнитного или спинового зонда.) Метод основан на том, что спектр ЭПР парамагнитных частиц в разбавленном состоянии в вязких средах определяется степенью усреднения вращательными движениями частиц (время корреляции τ_c) анизотропии электронных взаимодействий — зеемановского (тензор g -фактора) и сверхтонкого (тензор I сверхтонкого взаимодействия). Обычно анизотропию взаимодействий характеризуют параметром

$$\sigma = \max \left\{ H_0 \left| \beta \left(g_{zz} - \frac{g_{xx} + g_{yy}}{2} \right) \right|, \left| f_{zz} - \frac{f_{xx} + f_{yy}}{2} \right| \right\},$$

где β — магнетон Бора, H_0 — внешнее поле, g_{ii} , f_{ii} — главные значения тензоров g -фактора и сверхтонкого взаимодействия, в данном случае, неспаренного электрона с ядром азота N^{14} . Для иминоксидов, используя численные значения параметров, для обычно используемого трехсантиметрового диапазона ($H_0 3300$ э) можно получить $\sigma \sim 4,5 \cdot 10^8$ сек $^{-1}$. Вся область чувствительности спектров ЭПР радикалов к изменению их вращательной подвижности, естественно, ограничена условиями $1 \ll \sigma \tau_c \ll 1$, что приводит к значениям 10^{-7} сек., $\geq \tau_c \geq 5 \cdot 10^{-11}$ сек (τ_c имеет смысл времени поворота частицы на один радиан). Количественные оценки τ_c по спектрам ЭПР в течение нескольких лет [2–8] проводили лишь в так называемой области быстрых вращений $\sigma \tau_c < 1$ (для иминоксидов $\tau_c \leq 2 \cdot 10^{-9}$ сек.), где спектр представляет собой хорошо разрешенный триплет сверхтонкой структуры (в случае наиболее широко распространенного изотопа N^{14} спин ядра азота $I = 1$, и число линий сверхтонкой структуры радикала равно $2I + 1 = 3$). При этом в области быстрых вращений τ_c вычисляли по формулам теории возмущений из соотношения ширин линий спектра [4, 8].

Примечание при корректуре. Когда настоящая статья уже была отправлена в печать, появилась работа [22] по количественному теоретическому анализу спектров медленных вращений радикала с изотопом N^{14} и выполнена работа [23] по подробному анализу спектров иминоксильного радикала с изотопом N^{15} . Обработка спектров по результатам этих работ приводит к несколько иной зависимости $a(\tau_c)$ (рис. 3, в) и несколько иным наклонам $\lg \tau_c(1/T)$ (рис. 5), т. е. иным значениям E_a^n (табл. 1). Однако, как видно из рис. 5 и данных табл. 1, такая обработка лишь подтверждает качественные выводы настоящей работы.

В то же время в значительной области температур ΔT изменения спектров ЭПР радикала, например в полиэтилене $\Delta T \sim 200^\circ$ [4], спектры при понижении температуры и замедлении вращательных движений радикала (увеличение τ_c) попадали в так называемую область медленных вращений от $\tau_c \geq 1$ (для иминоксилов $\tau_c \geq 10^{-9}$ сек.), и параметры вращательных движений радикала по этим спектрам определены быть не могли. Область медленных вращений представляет значительный интерес, поскольку позволяет на два порядка расширить частотную область применения иминоксилов при исследовании высокомолекулярных соединений искусственного и естественного происхождения.

Однако в силу методических затруднений спектры медленных вращений исследованы экспериментально и теоретически очень мало [4, 9]. Поэтому, начиная с работы [4], нами было предпринято освоение области медленных вращений иминоксила в вязких средах. В работе [10] мы маркировали по τ_c спектры в области медленных вращений радикала в вязкой жидкости — глицерине по формуле Стокса — Эйнштейна

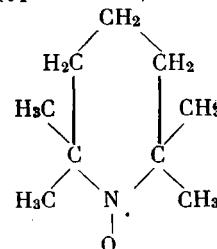
$$\tau_c = 4\pi a^3 \eta / 3kT, \quad (1)$$

измеряя вязкость η независимым образом (a — эффективный гидродинамический радиус радикала). При этом a вычисляли в области быстрых вращений; a для радикала в растворе глицерина 1,72% H_2O оказалось равным 1,5 Å. После этого по формуле (1) и известной η производили маркировку спектров в области медленных вращений. О такой же маркировке для радикала с редким изотопом N^{15} [11] (спин-ядра которого $I = 1/2$, число линий сверхтонкой структуры равно 2) также кратко сообщалось [12]. Правильность такого рода подхода проверена путем теоретических расчетов как с помощью теории непрерывной диффузии для радикала с N^{14} [10, 13], так и с помощью теории случайных перескоков [12] для радикала с N^{15} . Подробные маркированные спектры для радикала с N^{14} опубликованы в работе [10]. Там же проанализированы первые спектры медленных вращений иминоксильного радикала в линейном полиэтилене [4], и на температурной зависимости $\tau_c(T)$ найдена точка излома. Таким образом, открылся путь расширения области применения метода миграции иминоксильных радикалов для исследования полимеров.

В развитие работ [4, 8, 10] мы исследовали движение радикалов во всей области чувствительности спектров ЭПР к изменению τ_c в ряде полимеров. Для повышения надежности результатов мы провели параллельное исследование подвижности радикала как с обычным изотопом N^{14} , так и с редким изотопом N^{15} [11] в тех же самых полимерах.

Экспериментальная часть

В качестве полимеров использовали исследованные нами ранее [4, 8] промышленный разветвленный полиэтилен высокого давления П-2020-Т с плотностью $\rho = 0,918 \text{ г/см}^3$ — полистирол с молекулярным весом $M \sim 2 \cdot 10^5$, полизобутилен с $M = 2,5 \cdot 10^5$ и политетрагидрофуран $M \sim 2,5 \cdot 10^4$. Радикал



вводили во все полимеры, кроме полистирола, миграцией из паров, в полистирол — совмещением с растворителем — бензolem — и последующим испарением последнего. Пленки полистирола после этой операции высушивали под вакуумом. Количество радикала было достаточно малым для наблюдения разрешенной структуры спектра ЭПР. Спектры ЭПР снимали на стандартном приборе РЭ-1301, $v = 9300 \text{ МГц}$.

Результаты и их обсуждение

Температурные изменения спектра радикала с N¹⁴ в различных полимерах аналогичны спектрам, приведенным в работе [4]. В спектрах радикала с изотопом N¹⁵ в согласии с возможными $2I + 1 = 2$ проекциями $m_z = \pm \frac{1}{2}$ спина ядра азота N¹⁵ на направление магнитного поля наблюдаются две линии сверхтонкой структуры [11]. В области быстрых вращений $\tau_c \leq 10^{-9}$ сек. спектры радикала с N¹⁴ и с N¹⁵ соответственно представляют собой хорошо разрешенные триплет и дублет сверхтонкой структуры

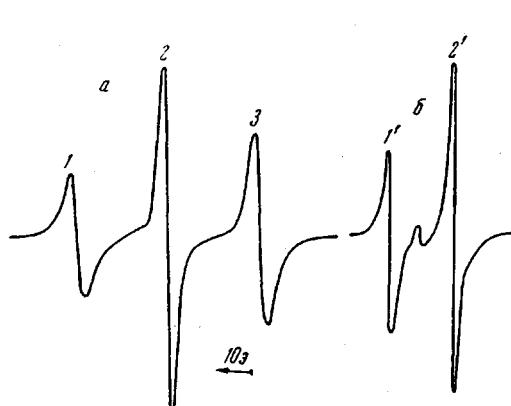


Рис. 1

Рис. 1. Один из спектров быстрых вращений радикала с N¹⁴ (a) и с N¹⁵ (b) в полиэтилене при 296° К: $m_z = -1$ (1), 0 (2), 1 (3), $-\frac{1}{2}$ (1') и $\frac{1}{2}$ (2')

Рис. 2. Значение τ_c радикала в полиэтилене $\rho = 0,918 \text{ г/см}^3$ в области быстрых вращений; изотоп N¹⁴: τ_c' (1) и τ_c'' (2), изотоп N¹⁵ (3)

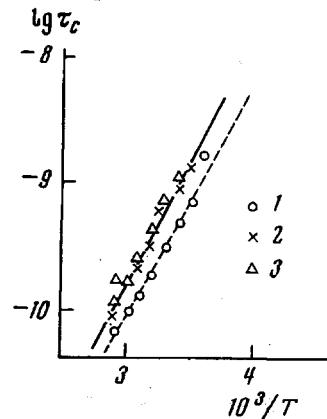


Рис. 2

(рис. 1) *. Значения τ_c в области быстрых вращений вычисляли по формулам теории возмущений Кивелсона [4]. Следует отметить, что эти формулы с точностью до числовых множителей совпадают с более поздними формулами теории Фрида — Френкеля [6].

В области быстрых вращений для иминоксильного радикала с N¹⁵ τ_c вычисляли по уравнению [11]

$$\tau_c = 0,9 \cdot 10^{-9} \Delta H_{+\frac{1}{2}} \left(\sqrt{\frac{I_{+\frac{1}{2}}}{I_{-\frac{1}{2}}}} - 1 \right) \text{ сек.}, \quad (2)$$

где $\Delta H_{+\frac{1}{2}}$ — ширина низкопольной компоненты, а $I_{+\frac{1}{2}}$ и $I_{-\frac{1}{2}}$ — амплитуды низкопольной и высокопольной компонент. На рис. 2 приведены значения τ_c , вычисленные для радикала с N¹⁵ в полиэтилене высокого давления. В то же время для радикала с N¹⁴ при определении τ_c получается квадратичное уравнение [4, 8], которое приводит к двум выражениям для определения τ_c

$$\begin{aligned} \tau_c' &= 7,0 \cdot 10^{-10} \cdot \Delta H_+ \left(\sqrt{\frac{I_+}{I_-}} - 1 \right) \\ \tau_c'' &= 5,9 \cdot 10^{-10} \cdot \Delta H_+ \left(\sqrt{\frac{I_+}{I_-}} + 1 - 2 \sqrt{\frac{I_+}{I_0}} \right), \end{aligned} \quad (3)$$

линейному и квадратичному членам уравнения Кивелсона соответственно [4], где ΔH_+ — ширина низкопольной компоненты, а I_- , I_0 и I_+ — ампли-

* По середине спектра б видна линия с $m_z = 0$, соответствующая примеси изотопа с N¹⁴ (~5%).

туды высокопольной, нулевой и низкопольной компонент спектра быстрых вращений. Значения τ_c' и τ_c'' для радикала в полиэтилене приведены на рис. 2. Несовпадение τ_c' и τ_c'' , как было отмечено нами ранее [4, 8], вызывается нарушением простой модели изотропного вращения радикала в полимерной среде. Таким нарушением может быть, например, различие в коэффициентах трения при вращении радикала вдоль полимерных цепей и перпендикулярно к ним, кроме того, возможно наличие динамического спектра корреляционных времен τ_c [8], что может усложнить картину вращения. Случай вращения иминооксида в неоднородной среде рассмотрен

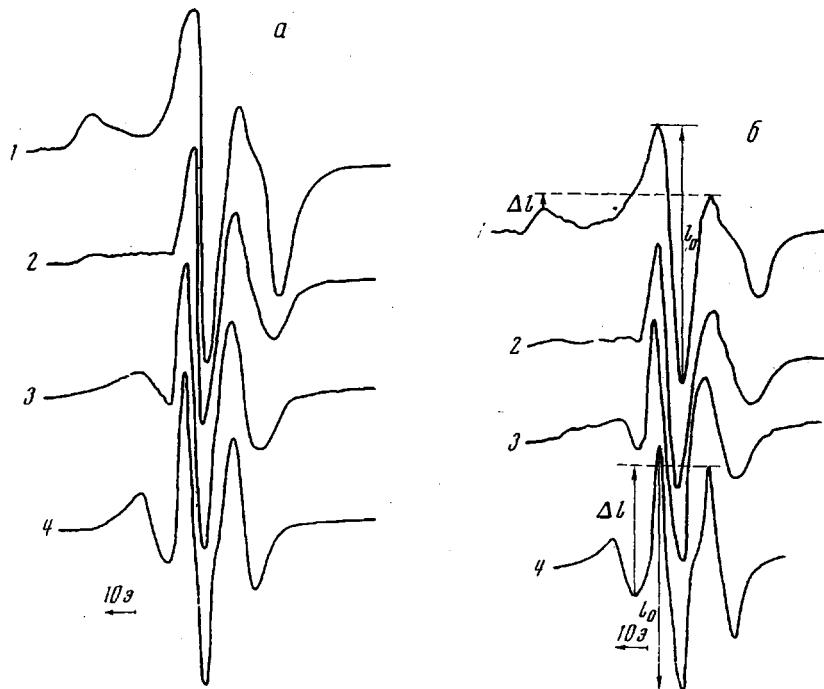
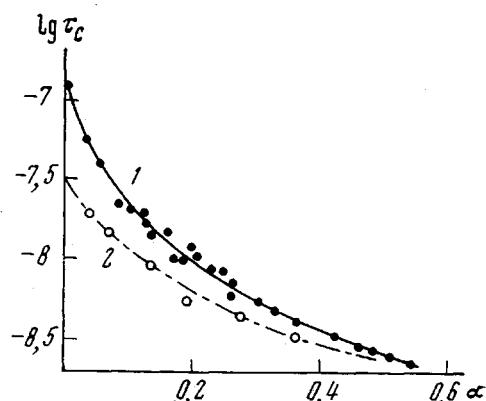


Рис. 3. Спектры медленных вращений радикала (изотоп N¹⁴) в полистироле и оцененные по спектрам рис. 3, б значения τ_c (а), спектры, маркированные в глицерине и 1,72% H₂O (б) и зависимость параметра α от $\lg \tau_c$ по оценкам работы [10] (1) и [22, 23] (2) (в)

а — температура, °С: -39 (1), 13 (2), 57 (3), 98 (4); $\tau_c \cdot 10^8$ сек.: 5,5 (1), 1,5 (2), 0,6 (3) и 0,26 (4); б — температура, °С: -7 (1), 0,5 (2), 9 (3) и 15 (4); вязкость глицерина, пузазы: 136 (1), 38 (2), 16 (3) и 9 (4); $\tau_c \cdot 10^8$ сек.: 3,5 (1), 1,5 (2), 0,6 (3) и 0,33 (4)



в работе [14]. Применительно к полимерам причина несовпадения τ_c' и τ_c'' требует, однако, специального изучения. Из рис. 2 видно, что τ_c (N¹⁵) очень близко к τ_c'' . Кроме того, τ_c' и τ_c'' имеют близкие значения. Все это говорит о том, что нарушения теории очень мало влияют на значения τ_c . Для сравнения с нашими результатами [8] по определению τ_c радикала в разных полимерах в области быстрых вращений мы использовали значение τ_c'' . Температурные изменения спектров ЭПР радикала в области медленных вращений на примере полистирола приведены на рис. 3. Для сравне-

ния тут же приведены спектры, маркированные в глицерине [9]. На рис. 4 показаны спектры медленных вращений радикала с изотопом N^{15} в полиэтилене и спектры, маркированные в глицерине.

В области медленных вращений спектр радикала приобретает сложную форму и такого удобного параметра, как ширина линии, ввести нельзя. Поэтому совершенно нетривиален вопрос об определении времени τ_c по спектрам медленных вращений радикала в полимерах. Сначала мы попытались сравнивать вторые моменты спектров в полимерах и маркированных спектров в вязкой среде (глицерине). Однако оказалось, что вторые

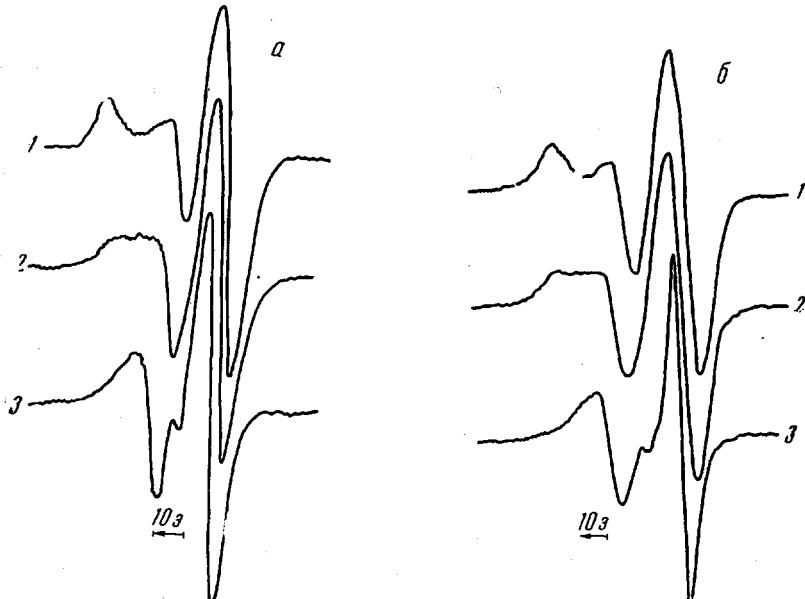


Рис. 4. Спектры медленных вращений радикала с изотопом N^{15} в полиэтилене (а) и спектры, маркированные в глицерине (б):

а — температура, $^{\circ}\text{C}$: -82 (1), -38 (2) и -7 (3); $\tau_c \cdot 10^8$ сек.: 8 (1), $1,7$ (2) и $0,6$ (3); б — температура, $^{\circ}\text{C}$: $-10,5$ (1), $-0,5$ (2) и $2,5$ (3); τ_c , пусы: 200 (1), 44 (2), 15 (3); $\tau_c \cdot 10^8$ сек.: 8 (1), $1,7$ (2) и $0,55$ (3)

моменты самих маркированных спектров радикала не однозначно зависят от τ_c . Этот факт сам по себе примечателен, поскольку в методе ядерного резонанса именно вторые моменты используются для определения характеристик релаксационных процессов полимерных цепей [15]. Отсутствие монотонного изменения второго момента спектров сверхтонкой структуры ЭПР в области медленных вращений (но не быстрых: там есть монотонность) качественно может быть понято из результатов работы [13]. В этой работе изменение спектра ЭПР объясняли на основании теории непрерывной броуновской диффузии, и было показано, что сложный спектр медленных вращений может быть интерпретирован как результат наложения большого числа линий, имеющих лоренцову форму, положение и ширина которых определяются решением дифференциального диффузионного уравнения Фоккера — Планка. При увеличении τ_c эти линии, положение центров которых определяется собственными значениями уравнения, сдвигаются, вообще говоря, не монотонно по τ_c . Более того, линии, отвечающие разным проекциям спина ядра, сдвигаются в разные стороны (как к центру спектра, так и на периферию). Это хорошо видно и визуально. В самом деле, в спектре полностью заторможенных вращений радикала с N^{14} [4] интенсивность центральной компоненты гораздо больше, чем в спектре быстро вращающегося радикала. Именно из-за этого второй момент линий сверхтонкой структуры не может быть достаточно хорошей характеристики-

кой, и мы использовали метод прямого сравнения или метод наложения маркированных спектров (рис. 3, 4). Сравнение удобно проводить по параметру $\alpha = \Delta l / l_0$ (рис. 3), который монотонно зависит от τ_c .

Результаты обработки спектров радикала в различных полимерах показаны на рис. 5. Данные по вращательной подвижности радикала с изотопом N¹⁴ и N¹⁵ в пределах ошибки опыта как в случае быстрых, так и медленных вращений оказались совпадающими в контрольных полимерах (полиэтилен с $\rho = 0,918 \text{ г}/\text{см}^3$ и полистирол) и отдельно не показаны. Как

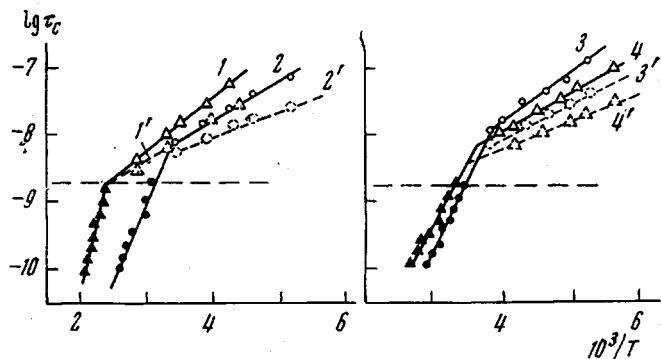


Рис. 5. Значение τ_c радикала во всей области изменений спектра ЭПР, штрихом показана граница области быстрых вращений в полистироле (1), полизобутилене (2), полиэтилене $\rho = 0,918 \text{ г}/\text{см}^3$ (спектры работы [4]) (3); 1'-4' — то же, по данным работ [22, 23]

видно из рис. 5, на температурной зависимости τ_c в полиэтиленах, полизобутилене и полистироле имеется излом. В то же время в политетрагидрофуране такого излома не обнаружено. Как видно из графиков, выше и ниже точки излома T_u температурная зависимость τ_c может быть описана уравнением Аррениуса $\tau_c = \tau_0 e^{E_a/RT}$. В таблице приведены значения τ_0 , энергии активации E_a выше (τ_0^b, E_a^b) и ниже (τ_0^n, E_a^n) T_u . Здесь же приведены значения T_u . Как видно, ниже точки излома энергия активации скачком уменьшается. Следует отметить, что в работе [7] в области медленных вращений радикала в полимерах в качестве характерной величины принимали расстояние между крайними компонентами при уширении спектра. Середина этого уширения со значением ширины между крайними компонентами $\delta H \approx 50 \text{ э}$ принималась за характеристику T_w движений радикала. Несмотря на произвольность такого определения, T_w близко к найденным нами температурам T_u , поскольку, как легко видеть из маркированных спектров, T_w соответствует вращательным движениям $\tau_c \approx \approx 10^{-8} \text{ сек.}$, а излом на температурной зависимости τ_c нами наблюдался в интервале $\Delta \tau_c \cdot 10^{-8} - 10^{-9} \text{ сек.}$ (рис. 5). (Точность измерения T_u равна $\pm 10^\circ$, а $E_a = \pm 1-2 \text{ ккал}/\text{моль.}$)

Как и раньше [4, 8], для обсуждения результатов мы используем понятие коэффициента вращательной диффузии $D_{bp} = 1 / 6\tau_c$. Значения D_{bp} для обеих областей $T > T_u(D_{bp}^{ob})$ и $T < T_u(D_{bp}^{ob})$ представлены в таблице.

Наличие излома на температурной зависимости $\tau_c(T)$, наблюдаемое для большинства исследованных полимеров (рис. 5), свидетельствует об изменениях тех динамических свойств макромолекул, которые ответственны за движение радикала. При этом, как будет показано ниже, сопоставление результатов данной работы с известными литературными данными по ЯМР и процессам диэлектрической релаксации в соответствующих полимерах позволяет объяснить наличие излома изменениями релаксационных свойств макромолекул вблизи T_u . В то же время для политетрагидрофурана

отсутствие T_{α} так же находит удовлетворительное объяснение в свете того же сравнения.

В полиэтиленах на зависимости $\tau_c(T)$ найден излом (рис. 5). Автор работы [7] отмечал, что найденное им значение E_a вращательных движений иминоксильного радикала в полиэтилене в области быстрых вращений ($E_a^B \approx 11$ ккал/моль) совпадает со значением, полученным нами в работе [4]. Отсюда сделан вывод, что вращательная подвижность радикала в самом деле отражает свойства полимера. В полиэтиленах низкого и высокого

Параметры вращательных движений радикалов в полимерах

Образец	E_a^B , ккал/ моль	E_a^H , ккал/ моль	τ_0^B , сек.	τ_0^H , сек.	D_{Bp}^{OB} , сек $^{-1}$	D_{Bp}^{OH} , сек $^{-1}$	T_{α} , °C
Полистирол	20	4 2,8 *	10^{-20}	10^{-11}	$1,6 \cdot 10^{19}$	$1,6 \cdot 10^{10}$	130
Полизобутилен	12,5	3 1,9 *	$4 \cdot 10^{-18}$	$3 \cdot 10^{-11}$	$4,5 \cdot 10^{16}$	$5,5 \cdot 10^9$	20
Полиэтилен, $\rho = 0,918$ г/см 3	10,5	3,4 2,3 *	$1,5 \cdot 10^{-17}$	$3 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{16}$	$5,5 \cdot 10^9$	-13
Полиэтилен [10], $\rho = 0,95$ г/см 3	10,4	2,7 1,9 *	$6 \cdot 10^{-17}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$2,8 \cdot 10^{15}$	$4,2 \cdot 10^9$	9
Политетрагидро- фuran	9,2		$1,6 \cdot 10^{-15}$		10^{14}		

* Данные, полученные по результатам работ [22, 23].

давления T_{α} отличаются на 20°. Величины 9 и -13° значительно превышают общепринятую температуру стеклования полиэтилена $T_c = -70^\circ$ [1] (хотя в последнее время появились и другие значения T_c для полиэтилена [16]). Поскольку в точке T_c меняется характер температурного изменения свободного объема аморфных областей, то приходится допустить, что не только свободный объем играет определяющую роль в движениях радикалов. В то же время E_a и T_{α} для полиэтилена близки к соответствующим характеристикам корреляционных частот молекулярных движений, полученных методом ЯМР [15]. Сопоставляя эти результаты с измерениями диэлектрической релаксации [1], можно сделать вывод, что изменение характера зависимости $\tau_c(T)$ в T_{α} связано, по-видимому, с возникновением в полиэтилене вблизи 0° так называемых процессов β -релаксации, т. е. наличия в этом полимере множественности релаксационных переходов [1].

Для полизобутилена множественности релаксационных переходов методом диэлектрической релаксации не зафиксировано. Наблюдаемый максимум потерь связан с точкой стеклования $T_c = -70^\circ$ [1]. Однако на температурном ходе ширины линии ЯМР найдены две области изменения $\Delta H(T)$, связанные с движениями главной цепи [15]: одна из них — при $\sim 30^\circ$, другая — при $\sim 0^\circ$. Возникновением таких движений может быть объяснено изменение характера $\tau_c(T)$ для радикала при 20°. В полистироле $T_{\alpha} \sim 130^\circ$ близка к T_c . Вблизи $\sim 100^\circ$ изменяются все релаксационные характеристики этого полимера. Наблюдается резкий максимум диэлектрических потерь [1], изменение ширины линии ядерного магнитного резонанса [15]. Наличие относительно большой энергии активации движений радикала в высокотемпературной области для полистирола, по-видимому, связано с жесткостью его молекул.

Заметим, что найденное нами значительное превышение T_{α} над T_c может быть объяснено в рамках известного принципа температурно-временной суперпозиции [17, 18].

В политетрагидрофуране излома на температурной зависимости $\tau_c(T)$ нами не найдено во всей области чувствительности спектров ЭПР к изменению τ_c . В рассматриваемом интервале температур не найдено изменения характера движений полимерных цепей как при изменении диэлектрических характеристик [19], так и с помощью метода ЯМР [20].

Таким образом, анализ результатов данной работы позволяет сделать вывод, что вращательная подвижность иминоксильных радикалов отражает динамические свойства полимерных макромолекул.

По установившейся традиции (например, [21]) для выявления закономерности изменения τ_0 и E_a в разных полимерах мы построили график зависимости $\ln \tau_0(E_a)$ (рис. 6). Из рисунка видно, что в первом приближении эта зависимость прямолинейна и прямая описывается уравнением

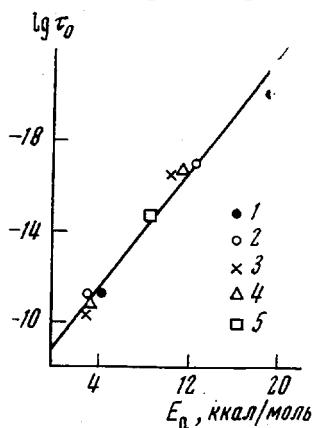


Рис. 6. Зависимость $\lg \tau_0 - E_a$ для радикала в полистироле (1), полизобутилене (2), полиэтилене $\rho = 0,918$ (3) и $0,95$ $\text{г}/\text{см}^3$ (4) и в политетрагидрофуране (5)

радикалов в твердых полимерах под влиянием подвижности макромолекул. При $E = 0$ $\tau_0 = 10^{-9}$ сек. (ЭПР), т. е. так называемые «безактивационные формы» движения радикала имеют частоты $v_{\text{аф}} = \frac{1}{2\pi\tau_0} = 10^8$ сек $^{-1}$ на три

порядка выше соответствующих частот движения полимерных макромолекул, полученных из зависимости $\ln \tau_0''(E_a'')$ при анализе данных ЯМР и диэлектрических потерь [19]. Различие τ_0'' и τ_0''' на три порядка свидетельствует о том, что, по-видимому, в движение радикала значительный вклад вносит свободный объем. Модель вращательных движений радикала представляется нам как результат образования свободного объема (дырки) из-за теплового движения полимерных макромолекул и эффективного вращения радикала в образовавшемся «динамическом» пространстве. Естественно, что при этом энергия активации вращательных движений радикала будет близка к активации тех движений полимерной макромолекулы, которые ответственны за образование соответствующего дефекта. В то же время большие значения τ_0 отражают свободу диффундирующей частицы. В свете этого наличие излома на зависимости $\tau_c(T)$ можно трактовать как результат изменения тех движений полимерных макромолекул, частоты которых примерно на три порядка меньше соответствующих значений частот $v_{\text{аф}}$ вращательных движений радикала. При этом вызывающий на первый взгляд удивление факт наличия излома при корреляционных временах 10^{-8} – 10^{-9} сек. для разных полимеров, по-видимому, отражает общие динамические свойства аморфных областей изучаемых полимеров.

Отсутствие такого излома в политетрагидрофуране лишь подтверждает отмеченную закономерность в том смысле, что сам излом не есть результат методической ошибки обработки спектров. Представляет интерес произвести анализ полученных результатов по излому зависимости $\tau_c(T)$ на основе представления об изменении характера кооперативности процесса, вызывающего образование вакансий в полимере, необходимых для движения радикала. В работе [8] нами было показано, что для значения $D_{\text{вр}}'$ можно использовать формулу, базирующуюся на теории скоростей реак-

$$\lg \tau_0 = A + BE_a,$$

где $A = -9,2$, а $B = -0,67$ ккал $^{-1}\cdot\text{моль}$. По-видимому, такая закономерность, полученная для самых различных полимеров, в какой-то степени отражает общие свойства движения

ций в ее приложении для изучения процессов диффузии

$$D_{\text{вр}}^0 = \frac{v_0'}{6(n-1)!} \left(\frac{E_a}{RT} \right)^{n-1} \quad (4)$$

Здесь v_0' — частота колебаний радикала в потенциальной яме между двумя последовательными поворотами, примем $v_0' \sim 2,5 \cdot 10^{12}$ сек., n — число степеней свободы, которые должны возбудиться в полимере для его разрыхления. Используя значение $D_{\text{вр}}^0$ для различных полимеров, можно определить n выше и ниже T_g . Для $T_g < T$ значения n , вычисленные для полистирола, полиэтилена и полизобутилена, составляют 11, 5, 5 соответственно [8]. Для $T_g > T$ из формулы следует, что $n \sim 1$. Таким образом, можно сделать вывод, что в T_g скачком уменьшается степень кооперативности молекулярных движений полимерных молекул, приводящих к движению радикала.

Наконец, отметим, что используя данные настоящей работы, можно оценить эффективную микровязкость для движения малой молекулы в полимерах

$$\eta_{\text{вр}}^M = \frac{3kT}{4\pi a^3} \tau_c$$

В исследованных полимерах эффективная микровязкость меняется от долей паза при высоких температурах до сотни паз при низких (в области медленных вращений).

В заключение авторы благодарят Э. Г. Розанцева за синтез и любезное предоставление кристаллов радикала с N^{15} и Б. А. Розенберга, предоставившего образцы политетрагидрофурана.

Выходы

1. Расширена частотная область изучения полимеров с помощью миграции иминоксильных радикалов (метод спинового зонда).

2. Получены зависимости $\tau_c(T)$ для иминоксильного радикала в различных полимерах в широкой области изменения вращательной подвижности радикала.

3. Найдены изломы на температурной зависимости $\tau_c(T)$. Показано, что они отражают релаксационные характеристики полимерных макромолекул.

4. Показано, что предэкспоненты и энергии активации вращательных движений радикала в различных полимерах связаны соотношением

$$\lg \tau_0 = -9,2 - 0,67 E_a$$

5. Предложено использовать метод миграции стабильных иминоксильных радикалов как новый способ характеристики динамических свойств полимерных сред и определения микровязкости.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
14 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968.
2. В. Б. Стюков, Стабильные радикалы в химической физике, «Знание», 1971.
3. В. Б. Стюков, Ю. С. Каримов, Э. Г. Розанцев, Высокомолек. соед., **Б9**, 493, 1967.
4. В. Б. Стюков, Э. Г. Розанцев, Высокомолек. соед., **A10**, 616, 1968.
5. В. Б. Стюков, Докл. АН СССР, **179**, 641, 1968.
6. А. М. Вассерман, А. Л. Буяченко, А. Л. Коварский, М. В. Нейман, Высокомолек. соед., **A10**, 1930, 1968.
7. G. P. Rabold, J. Polymer Sci., **7**, A-1, 1203, 1969.
8. В. Б. Стюков, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., **A11**, 419, 1969.
9. M. S. Itzkowitz, J. Chem. Phys., **46**, 3048, 1967.
10. А. В. Лазарев, В. Б. Стюков, Докл. АН СССР, **197**, 627, 1971.

11. В. Б. Стрюков, Э. Г. Розандев, Ж. теорет. и экспер. химии, 7, 249, 1971.
 12. Л. И. Ациферова, А. В. Лазарев, В. Б. Стрюков, Письма в ж. теорет. и экспер. физики, 12, 108, 1970.
 13. И. В. Александров, А. Н. Иванова, Н. Н. Корст, А. В. Лазарев, А. И. Прихоженко, В. Б. Стрюков, Molec. Phys., 18, 681, 1969.
 14. А. И. Кузнецов, Ж. структ. химии, 3, 355, 1970.
 15. И. Я. Слоним, А. И. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1966.
 16. E. W. Fisher, F. Kloos, Polymer Letters, B8, 685, 1971.
 17. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, Ж. теорет. и экспер. физики, 9, 1250, 1939.
 18. Ю. С. Лазуркин, Ж. теорет. и экспер. физики, 9, 1261, 1939.
 19. В. В. Коchervinский, В. Г. Рощупкин, Г. Е. Голубков, В. А. Талысов, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., A10, 2335, 1968.
 20. В. Г. Рощупкин, Р. Б. Любовский, В. В. Коcherвинский, О. С. Рощупкина, Высокомолек. соед., A11, 2505, 1969.
 21. В. Н. Рощупкин, В. В. Коcherвинский, Высокомолек. соед., A12, 241, 1970.
 22. S. A. Goldman, G. V. Bruno, C. F. Polnaszek, J. H. Freed, J. Chem. Phys., 56, 716, 1972.
 23. Л. И. Ациферова, Н. Н. Корст, В. Б. Стрюков, А. И. Иванова, Н. В. Рабинкина, Molec. Phys., 25, 1000, 1973.
-

**INVESTIGATION OF THE ROTATIONAL MOBILITY
OF IMINOXYL RADICALS (SPIN PROBE) IN POLYMERS
IN A WIDE RANGE OF ROTATION FREQUENCIES**

V. B. Stryukov, T. V. Sosnina, A. M. Kraitsberg

Summary

By means of marking of the slow rotations spectra of iminoxyl radical in the viscous fluid — glycerol, the frequency region of application of the radical migration method for investigation of high-molecular compounds has been extended to the time region $10^{-7} \geq \tau_c \geq 10^{-9}$ sec. With the use of this technique the dependences $\tau_c(T)$ have been obtained for polyethylenes $\rho = 0,918$ and $0,95$ g/cm³, polystyrene, polyisobutylene and polytetrahydrofuran. It has been established that the dependence $\tau_c(T)$ is of Arrhenius type. For the first three polymers an inflection point has been found at which the activation energy of rotational motions of the radical changes jumpwise. This inflection correlates with the known relaxation characteristics of the polymers investigated. No inflection has been observed for polytetrahydrofuran.