

15. E. W. Fischer, H. Goddar, G. F. Schmidt, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 226, 30, 1968.
 16. E. W. Fischer, H. Goddar, J. Polymer Sci., C16, 4405, 1969.
 17. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1157, 1969.
 18. A. Peterlin, F. J. Balta-Calleja, J. Appl. Phys., 40, 4238, 1969.
 19. F. J. Balta-Calleja, A. Peterlin, J. Mater. Sci., 4, 722, 1969.

УДК 541.(64+24):543.422

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИМЕРА НА ВРАЩАТЕЛЬНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ СПИНОВОГО ЗОНДА

*Т. В. Соснина, А. М. Крайцберг, Б. Р. Смирнов,
В. Б. Стрюков, Г. В. Королев*

В выполненных до настоящего времени работах по изучению диффузионной подвижности иминоксильных радикалов в полимерах (метод спинового зонда) показано, что подвижность введенных парамагнитных молекул отражает в той или иной степени подвижность полимерной матрицы.

В этой связи актуальным является вопрос о размерах микрообластей полимера, подвижность которых оказывается на движении малой молекулы-зонда. Ответ на этот вопрос может быть получен при исследовании зависимости характера движения спинового зонда от молекулярного веса исследуемого полимера.

Энергии активации и предэкспоненциальные множители образцов ПЭ и ПБ различного молекулярного веса

ПЭ			ПБ		
<i>M</i>	<i>E</i> , ккал/моль	<i>lg v₀</i>	<i>M</i>	<i>E</i> , ккал/моль	<i>lg v₀</i>
10 ⁵	10,0	17,0	1,6·10 ⁸	8,1	15,6
2·10 ³	10,9	17,2	5,8·10 ⁵	8,1	15,6
1,5·10 ³	8,4	15,9	3,8·10 ⁵	8,1	15,6
5,63·10 ²	9,8	16,9	1·10 ⁵	8,1	15,6
2,52·10 ²	7,3	15,1	8,0·10 ³	8,1	15,6
1,58·10 ²	5,1	13,8	4,9·10 ³	8,1	15,6
100 (гептан)	4,5	15,5	1,6·10 ³	8,1	15,6
86 (гексан)	2,4	12,9	108 (циклооктадиен)	5,1	13,5

Можно ожидать, что изменение характера движения молекулы-зонда будет происходить в том случае, когда размеры макромолекул будут соизмеримы с размерами дифундирующих молекул.

Ранее исследовали зависимость подвижности иминоксильных радикалов от молекулярного веса полимера (полиэтилена (ПЭ)) лишь в узком интервале молекулярных весов (от 2,4·10⁴ до 4·10⁵) [1]. При этом не было обнаружено зависимости подвижности радикала от молекулярного веса полимера. Это, по-видимому, связано с тем, что в этом интервале молекулярных весов размеры молекул полимера были значительно больше «чувствительной зоны».

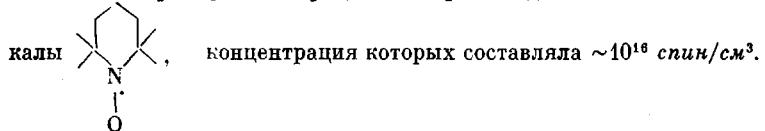
Нами было предпринято исследование зависимости подвижности спинового зонда от молекулярного веса образцов ПЭ и полибутадиена (ПБ) в широком интервале молекулярных весов (10²–10⁶).

Экспериментальная часть

В работе использовали монодисперсные образцы ($M_w/M_n \approx 1,06$) ПБ молекулярных весов от 1,6·10⁶ до димеров и полидисперсные образцы ($M_w/M_n \approx 2$) ПЭ от 10⁵ до 1,58·10²*.

* Авторы выражают благодарность Г. В. Виноградову и П. Е. Матковскому за предоставление образцов.

В полимеры путем миграции из паров вводили стабильные иминоксильные ради-



Спектры ЭПР радикала снимали на стандартном спектрометре РЭ-1301 ($v=9300 \text{ Гц}$).

Была снята температурная зависимость спектров ЭПР для ПБ и ПЭ различных молекулярных весов для растворов ПБ в α -метилнафталине.

В области быстрых вращений время корреляции определяли по теории Кивелсона [2].

На рис. 1 представлены зависимости частот вращения ν радикала от обратной температуры в ПБ и ПЭ различных молекулярных весов. Для сопоставления там же приведены аналогичные кривые для низкомолекулярных аналогов — циклооктадиена и гептана соответственно и высокомолекулярного кристаллического ПЭ ($\rho=0,955 \text{ г}/\text{см}^3$).

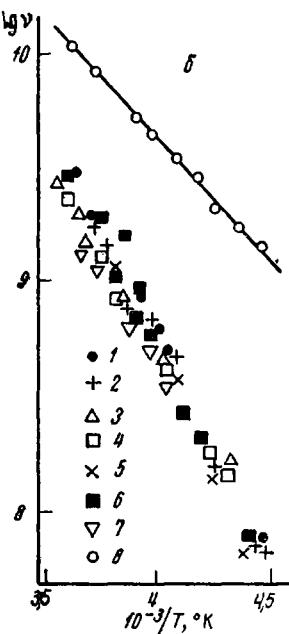
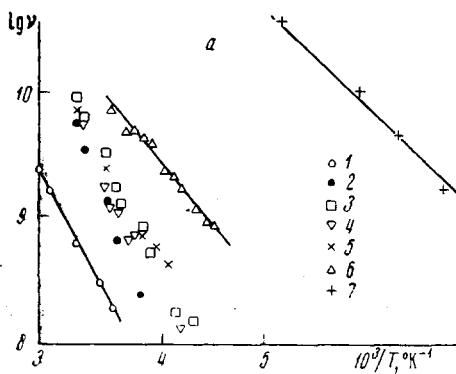
Как видно из рис. 1, величина ν практически не зависит от молекулярного веса в интервале $1,6 \cdot 10^3$ — $1,6 \cdot 10^6$ для ПБ и $2,52 \cdot 10^2$ — $2 \cdot 10^3$ для ПЭ. При этом всюду температурная зависимость частот вращения подчиняется закону $\nu=\nu_0 \cdot e^{E/RT}$. Энергии активации E и предэкспоненциальные множители $\lg \nu_0$ приведены в таблице.

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1, зависимость ν от молекулярного веса в случае ПЭ наблюдается лишь при $M < 10^3$.

Довольно резкое уменьшение ν радикала при переходе от парафина ($M \sim 2000$) к высокомолекулярному ПЭ объясняется, по-видимому, тем,

Рис. 1. Температурная зависимость частоты вращения радикала в образцах ПЭ (а) и ПБ (б) различного молекулярного веса:
 а: 1 — 10^6 ; 2 — $2 \cdot 10^5$; 3 — $1,5 \cdot 10^5$; 4 — $5,63 \cdot 10^4$;
 5 — $2,52 \cdot 10^4$; 6 — $1,58 \cdot 10^4$ и 7 — 10^3 (гептан); 8:
 1 — $1,6 \cdot 10^3$; 2 — $5,8 \cdot 10^2$; 3 — $3,8 \cdot 10^2$; 4 — 10^2 ; 5 —
 $8 \cdot 10^1$; 6 — $4,9 \cdot 10^1$; 7 — $1,6 \cdot 10^1$ и 8 — циклооктадиен



что высокомолекулярный ПЭ является частично кристаллическим полимером. Наличие кристаллических образований в системе приводит к резкому повышению жесткости аморфных областей, в которых находится диффундирующий радикал [3]. Интенсивность молекулярных колебаний полиэтиленовых молекул благодаря кристаллическим «спиников» уменьшается, что и отражается в уменьшении подвижности радикала.

В случае ПБ (рис. 1, б) зависимость ν от молекулярного веса не обнаружена при $M > 1,6 \cdot 10^3$. Так как мы не располагали более низкомолекулярными образцами, то можно лишь отметить, что для циклического димера

ПБ (не являющегося, строго говоря, адекватной моделью) v больше, чем для остальных образцов.

Оказалось, что при введении в ПБ 50 вес. % низкомолекулярного пластификатора (α -метилнафталина), v возрастает по абсолютной величине, но так же, как и в чистом полимере, не зависит от молекулярного веса.

Величина v не изменяется и при смешении 50%-ных растворов в α -метилнафталине ПБ с $M=3,8 \cdot 10^4$ и $2,4 \cdot 10^5$ в отношении 1:1.

В случае ПЭ энергия активации и предэкспонент частоты корреляции возрастают с увеличением молекулярного веса субстрата при $M < 10^3$ (рис. 2). Для ПБ с $M > 1,6 \cdot 10^3$ энергия активации и предэкспонент не зависят от молекулярного веса.

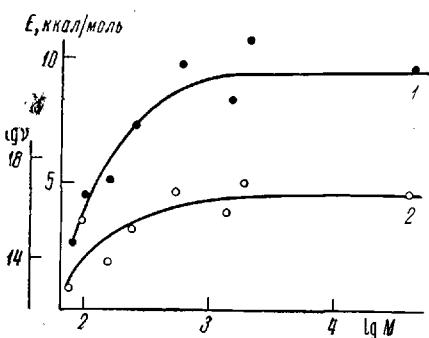


Рис. 2. Зависимость энергии активации (1) и предэкспонента вращения радикала (2) от молекулярного веса ПЭ

глагается с изложенными выше представлениями. Ранее было показано [1], что релаксация молекулы-зонда носит кооперативный характер, т. е. происходит с затрачиванием большого числа степеней свободы субстрата.

Естественно, что в той области, где релаксация молекулы-зонда обусловлена подвижностью целых молекул субстрата, степень кооперативности движения должна возрастать с увеличением молекулярного веса субстрата, что в свою очередь должно приводить к симбатному возрастанию как E , так и $\lg v_0$. В области сегментальных процессов релаксации субстрата степень кооперативности постоянна, и соответственно E и $\lg v_0$ не зависят от молекулярного веса.

Таким образом, можно считать, что в изученных нами объектах молекула-зонд «чувствует» подвижность прилегающих фрагментов полимерной цепи, примерно в 5–10 раз больших по молекулярному весу, чем молекула-зонда ($M=156$). По-видимому, размер «чувствительной зоны» должен быть функцией как жесткости цепи, так и размера молекулы-зонда. Окончательный вывод может быть сделан при исследовании более широкого круга объектов.

С нашими результатами согласуются данные, полученные при исследовании поступательной диффузии малых молекул в полимерных матрицах методом спинового эха [4].

В заключение авторы благодарят Г. В. Виноградова за внимание к работе.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
7 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Стрюков, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., А11, 419, 1969.
2. D. Kivelson, J. Chem. Phys., 33, 1094, 1960.
3. У. Слихтер, Сб. Физика полимеров, Изд-во иностр. лит., 1960.
4. G. E. Tanner, Macromolecules, 4, 748, 1971.