

УДК 541.64:539.107

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
В ПОЛИЭФИРАХ И СПИТЫХ ПОЛИУРЕТАНАХ НА ИХ ОСНОВЕ**

Г. П. Сафонов, Ю. А. Ольхов, С. Г. Энтелис

Методами ЭПР и диэлектрических потерь исследована молекулярная подвижность в простых полиэфирдиолах на основе сополимеров ТГФ с α -окисями, в сополимердиолах диэтиленгликоля и адипиновой кислоты, а также в полиуретанах на основе сополимеров ТГФ и окиси пропилена. Определены коэффициенты вращательной диффузии, энергия активации релаксационного и диффузионного процессов. Между энергией активации и логарифмом предэкспоненциального множителя времени корреляции и релаксации наблюдается линейное соотношение для исследованных полиэфирдиолов и полиуретанов. Обсуждается полученная корреляция для ненаполненных и наполненных полимеров.

Олигоэфиры с концевыми гидроксильными группами находят в последнее время широкое применение при образовании различного рода полиуретановых покрытий. Очень важным в этом случае является вопрос о величине адгезии покрытия и кинетики реакции образования уретановой пленки. Обе характеристики в равной степени зависят как от молекулярной подвижности полиэфира, так и полиуретана на его основе. Однако систематическое исследование этого вопроса в литературе отсутствует. В связи с этим методом «радикального» зонда и методом диэлектрических потерь исследована молекулярная подвижность сложных и простых полиэфирдиолов, а также полиуретанов на основе простых полиэфирдиолов. Ранее [1, 2] методом «радикального» зонда были исследованы полиуретановые эластомеры и выяснена связь подвижности со структурой и составом полимеров. Однако представляло интерес более широкое исследование зависимости подвижности в полимере от способа получения полиуретанов, строения используемого изоцианата, содержания монофункционального полиэфира, температуры и т. д. и сравнение подвижности полиуретана с подвижностью полиэфирного блока исходного сополимера.

Исследованные сополимеры представляли собой прозрачные вязкие жидкости светло-соломенного цвета. Молекулярный вес сополимеров диэтиленгликоля и адипиновой кислоты (ДЭАД) изменялся от 400 до 3000. Для сополимеров ТГФ и окиси пропилена (15 вес.%) (ТГФ — ОП) и ТГФ и эпихлоргидрина (50 мол.%) (ТГФ — ЭХГ) молекулярный вес составлял 2000. Молекулярный вес продуктов измеряли как химическим методом по концентрации гидроксильных групп, так и эбуллиоскопически. Перед измерениями продукты тщательно вакуумировали и сушили в тонком слое при 90°. Влажность полимеров после этого не превышала 0,01 вес. %.

Диэлектрическая постоянная ϵ и тангенс угла потерь $\text{tg } \delta$ сополимеров измеряли на куметре типа Е-9-4 в интервале температур $-80 - +80^\circ$ в области частот 50—10 000 кГц. Температуру определяли с помощью термомпары хромель-копель с точностью $\pm 0,1^\circ$. Молекулярную подвижность в сополимердиолах и полиуретанах определяли на приборе ЭПР-2 в интервале температур $-30 - +90^\circ$, с точностью $\pm 0,5^\circ$. «Радикальный» зонд вводили в сополимер растворением до концентрации $\sim 10^{16}$ частиц/см³. В полиуретаны зонд вводили методом диффузии [1]. В качестве зонда использовали устойчивый иминоксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил. При синтезе полиуретановых эластомеров сшивающими агентами служили 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ) и гексаметилендиизоцианат (ГМДИ), которые подвергали вакуумной перегонке и хранили в запаянных вакуумированных ампулах. Свойства уретанового каучука изменяли варьированием соотношения триол:диол (использо-

вали триметилпропан (х.ч.) и 1,4-бутандиол (х.ч.) изменением концентрации уре-тановых групп, добавками в полимеризующуюся смесь монофункционального сополимера того же состава и молекулярного веса, изменением концентрации катализатора (дибутилдилаурат олова). Молекулярный вес цепи между узлами разветвления измеряли методом Клаффа [3]. Спектры во всех случаях состояли из трех хорошо разрешенных компонент сверхтонкой структуры (СТС). Для полимеров измеряли ширину центральной линии $\Delta\nu_0$ и интенсивности I линий СТС.

Времена корреляции τ радикала в полимере были вычислены по формуле [4]

$$\tau = \frac{4\pi\sqrt{3}}{b^2} \Delta\nu_0 \left(\sqrt{\frac{I_0}{I_{-1}}} + \sqrt{\frac{I_0}{I_{+1}}} - 2 \right), \quad (1)$$

где $b=320$ Мгц (константа СТС); I_0, I_{+1}, I_{-1} — интенсивности линий СТС.

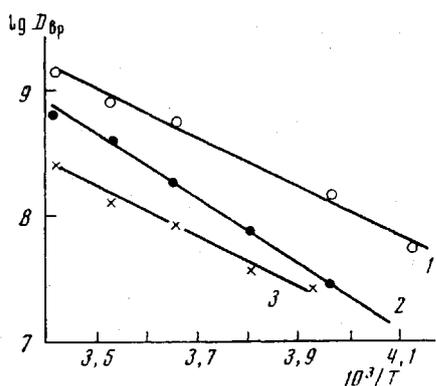


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\lg D_{вр}$ от температуры для сополимеров ДЭАД с $\bar{M}_n=2430$ (1); 370 (2) и 690 (3).

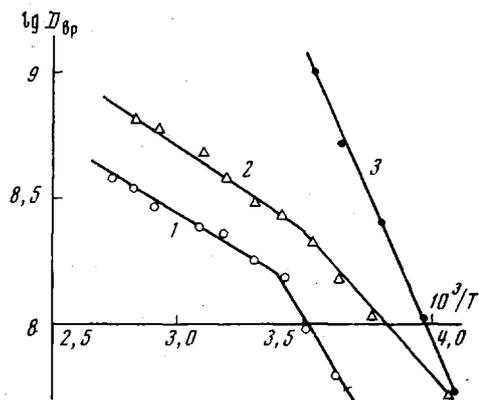


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\lg D_{вр}$ от температуры в полиуретанах, синтезированных с ТДИ (1), ГМДИ (2) и в сополимере ТГФ—ОП (3)

По величинам констант τ можно определить значения коэффициентов вращательной диффузии $D_{вр}$, которые таким методом вычисляются с точностью до 10% (что зависит от точности определения $\Delta\nu_0$ и I)

$$D_{вр} = 1/6\tau$$

Следует заметить, что уравнение (1) справедливо для $5 \cdot 10^{-11} \leq \tau \leq 10^{-9}$ сек., т. е. $3 \cdot 10^9 \geq D_{вр} \geq 1,5 \cdot 10^8$. Однако в работе [5] было показано, что с ошибкой до 15% уравнение можно использовать до $D_{вр} = 0,3 \cdot 10^7$ сек $^{-1}$. В работе приведены значения $D_{вр}$ до $5 \cdot 10^7$ сек $^{-1}$, следовательно, с такой ошибкой они могут быть приняты для обсуждения.

Параметры $D_{вр}$ могут быть использованы для характеристики молекулярной подвижности в полимерах [6, 7]. Значения τ экспоненциально зависят от температуры T , так что

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{RT}}, \quad (2)$$

где R — газовая постоянная; E_a — энергия активации вращательного движения радикала; τ_0 — предэкспоненциальный множитель.

Зависимость $\lg D_{вр}$ от T для всех изученных систем имеет типичную зависимость. Из данных рис. 1, 2 можно вычислить E_a и τ_0 .

С увеличением молекулярного веса уменьшается молекулярная подвижность в полиэфирах при 10°, E_a и τ_0 изменяются незначительно (табл. 1). Коэффициент вращательного движения радикала в полимере без концевых гидроксильных групп в несколько раз выше при 10°, чем у гидро-

Таблица 1

Зависимость активационных параметров вращательной диффузии радикалов и сегментной релаксации от молекулярного веса сополимеров ДЭАД

M	$D_{вр} \cdot 10^{-8}$, сек $^{-1}$ (10°)	E_a , ккал/моль	$\lg \tau_0$	E_c , ккал/моль	$\lg \tau_{0c}$	$\epsilon_0 - \epsilon_\infty$
370	3,9	9,3	-17,4	26,0	-29,4	13,0
690*	8,6	9,2	-17,7	15,0	-20,4	3,5
740	2,4	8,3	-16,7	31,5	-33,3	7,5
980	2,0	10,2	-18,2	31,5	-34,7	6,3
1410	1,9	10,6	-18,2	31,0	-33,0	6,0
2430	1,3	9,8	-17,3	36,0	-37,0	5,6

* Без концевых ОН-групп.

Таблица 2

Зависимость вращательной диффузии радикалов и их активационных параметров от концентрации катализатора c_k и уретановых групп [U] для полиуретанов, полученных на основе сополимера ТГФ — ОП и ГМДИ

[U], моль/л	$M_c \cdot 10^{-3}$	$c_k \cdot 10^3$, моль/л	$D_{вр} \cdot 10^{-8}$, сек $^{-1}$ при 20°	E_a , ккал/моль	$\lg \tau_0$	
1,93	15	0	2,9	6,9	14,4	
	13	0,786	3,0	5,6	13,4	
	19	1,67	3,2	6,2	13,9	
	16,5	7,12	3,48	6,2	13,9	
	3	8,57	2,83	5,3	13,2	
	3	9,94	2,87	6,7	14,4	
	4,2	13,68	3,15	5,5	13,3	
	7,5	20,28	2,29	6,1	13,7	
	2,57	8	0	2,86	6,6	13,1
		5,3	9,77	2,67	5,2	13,1
2		12	2,50	5,4	13,4	
2		14,76	2,80	5,9	13,6	
4,3		17,6	2,68	6,2	13,9	
8,2		18,4	2,70	6,4	14,1	

Таблица 3

Зависимость вращательной подвижности радикалов и их активационных параметров от концентрации катализатора и уретановых групп для полиуретанов, полученных на основе сополимера ТГФ — ОП и ГМДИ

[U], моль/л	$M_c \cdot 10^{-3}$	$c_k \cdot 10^3$, моль/л	$D_{вр} \cdot 10^{-8}$, сек $^{-1}$ при 20°	E_a , ккал/ /моль	$\lg \tau_0$	[U], моль/л	$M_c \cdot 10^{-3}$	$c_k \cdot 10^3$, моль/л	$D_{вр} \cdot 10^{-8}$, сек $^{-1}$ при 20°	E_a , ккал/ /моль	$\lg \tau_0$
2,03	16	0	1,77	5,6	13,2	2,96	3,6	0	1,18	7,1	13,6
	12	2,19	1,85	4,6	12,4		3	1,98	1,31	8,5	15,4
	4,3	5,98	1,89	6,1	13,5		2,5	3,47	1,24	7,1	14,2
	4,1	11,77	1,82	6,0	13,5		2,3	6,68	1,20	7,1	14,2
	3,9	13,23	1,77	6,0	13,5		2,2	9,37	1,10	7,1	14,2
	3,6	23,44	1,87	—	—		—	—	—	—	—
2,52	5	0	1,35	4,2	12,1	3,3	2,3	0	1,17	6,6	13,9
	4	2,82	1,24	4,1	12,0		2,7	0,98	1,13	6,4	13,6
	2,9	5,85	1,51	5,3	12,9		2,2	2,21	1,26	6,2	13,6
	2,7	10,75	1,25	5,0	12,6		2,1	5,55	1,14	6,3	13,5
	2,7	12,13	1,47	6,7	13,9		2,2	6,30	0,96	7,8	14,6

кислосодержащих такого же молекулярного веса. Такое увеличение подвижности для этого полимера связано, видимо, с ослаблением молекулярного взаимодействия за счет уменьшения концентрации ОН-групп, образующих водородные связи.

У всех полиуретанов для большого интервала температур наблюдается прямолинейная зависимость между $\lg D_{вр}$ и обратной температурой. Отклонение от прямолинейности отмечается для температур ниже 10° , что, по-видимому, можно отнести за счет комплексообразования радикала с уретановыми группами [8]. Энергия активации полиуретанов, получен-

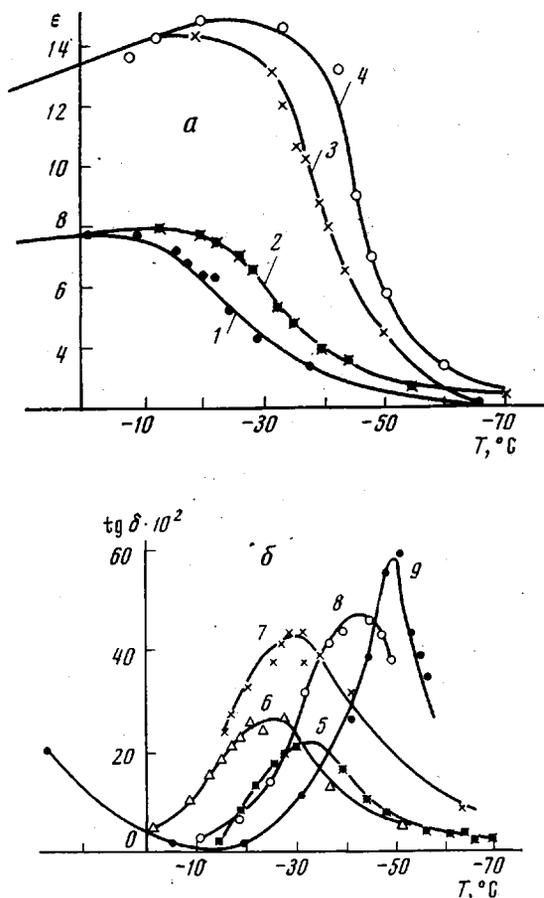


Рис. 3. Зависимость ϵ (а) и $\operatorname{tg} \delta$ (б) от температуры для сополимеров ДЭАД при $\bar{M}_n=2430$ (1, 2, 5, 6) и 370 (3, 4, 7-9) и $\omega=500$ (1, 3, 6, 8), 50 кГц (2, 4, 5, 9) и 5 МГц (7)

ных на основе ГМДИ, для обеих концентраций уретановых групп мало зависит от концентрации катализатора (табл. 2). У полимеров, синтезированных с ТДИ, наблюдается также незначительное изменение (табл. 3) подвижности и активационных параметров от концентрации катализатора.

Из табл. 2 и 3 видно, что подвижность радикалов в полиуретанах, синтезированных с ГМДИ, более высокая при 20° , чем с ТДИ. При одинаковой концентрации уретановых групп $D_{вр}$ почти в 2 раза больше при использовании ГМДИ. Кроме того, известно, что вращательная подвижность радикалов при 20° уменьшается в ~ 2 раза при уменьшении концентрации уретановых групп от 2,0 до 3,7 моль/л при использовании ТДИ [2]. Для полиуретана на основе ГМДИ эта зависимость менее ярко выражена. При использовании ТДИ для получения полиуретанов в поли-

мерную цепь вводятся фенильные группы, которые делают ее более жесткой. Следовательно, при сравнении полиуретанов, полученных с ТДИ и ГМДИ, видно, что на подвижность радикала в полиуретанах влияет, в основном, количество не уретановых, а фенильных групп в цепи.

В настоящее время до конца еще не ясна роль катализатора при образовании структуры пространственного уретана, однако есть все основания полагать, что в определенных количествах он делает химическую структуру полиуретанов более регулярной. Кроме того, независимость подвижности от количества катализатора может свидетельствовать о ее нечувствительности к структурным факторам или о локальности расположения радикалов за счет комплексообразования.

Важным является также вопрос о влиянии молекулярного веса цепи между узлами разветвления M_c на подвижность и ее активационные параметры. Разные значения M_c , как видно из табл. 4, 5, достигались различным количеством введенных монофункциональных молекул сополимера ТГФ—ОП и разным соотношением триол:диол. Согласно приведенным данным, как коэффициенты вращательной диффузии радикалов, так и их активационные параметры, не зависят от M_c , а определяются количеством фенильных колец в цепи полимера. Увеличение $D_{вр}$ при 20° с ростом количества монофункционального полимера связано, в основном, с некоторым уменьшением количества фенильных групп в полимере. Информация о подвижности получается, видимо, за счет цепи между узлами сетки, так как концентрация узлов сетки невелика. Более того, поскольку подвижность не зависит от M_c , можно предположить, что этот участок меньше или равен длине полимерного блока олигомера, т. е. сополимера ТГФ—ОП. В связи с этим интересно было сравнить подвижность олигомера с подвижностью полиуретана, синтезированного на его основе. Энергия активации вращательного движения радикала в полиэфире ТГФ—ОП равна 10 ккал/моль (что превосходит наибольшее значение для полиуретана).

Коэффициенты вращательной диффузии в полиуретане меньше в два-три раза, чем в сополимере. Следовательно, в результате образования уретановых связей полимерная система становится более жесткой, как было выяснено выше, в результате появления фенильных колец в полимерной цепи. Кроме того, ранее были получены данные о независимости вращательной подвижности радикала от M_c в интервале $2\ 000$ — $20\ 000$ и ее зависимости от концентраций фенильных групп в цепи полиуретана. Следовательно, подвижность радикала не зависит от M_c , однако довольно чувствительна к количеству фенильных колец, находящихся между двумя узлами сетки. Увеличение концентрации фенильных колец приводит как к росту межмолекулярного, так и внутримолекулярного взаимодействий. Но на примере полиуретана, синтезированного с помощью ГМДИ, было показано, что увеличение концентрации уретановых групп, приводящих к росту межмолекулярного взаимодействия, не влияет на подвижность радикала. В связи с этим можно предположить, что основное влияние на молекулярную подвижность радикала оказывает внутримолекулярное взаимодействие в полимерной молекуле и его изменение. Можно предположить равномерное распределение молекул радикала в объеме полимера.

Следует отметить, что, согласно исследованиям [9], внутримолекулярное взаимодействие является определяющим при рассмотрении поведения полимерных материалов в высокоэластичном состоянии. Учитывая это, было интересно сравнить результаты исследования диэлектрических потерь сополимеров с данными по вращательной подвижности радикала в них. С этой целью были исследованы зависимости ϵ и $\text{tg } \sigma$ от температуры и частоты для простых и сложных полиэфиров (рис. 3, 4). Значения частот ω , для которых наблюдаются максимальные потери, экспоненциально зависят от обратной температуры и спрямляются в координатах $\lg \omega - 1/T$ (рис. 4). В связи с близостью температур стеклования исследованных си-

стем к температуре, при которой $\lg \omega = 0$, наблюдаемые потери были отнесены к сегментным.

Из рис. 4 была вычислена энергия активации сегментного релаксационного процесса E_c для сополимеров с различным составом и молекулярным весом. С увеличением \bar{M}_n для ДЭАД несколько растет значение E_c , что согласуется с исследованиями других авторов [10].

Время релаксации сегментного движения τ_c можно определить из условия $2\pi\omega\tau_c \approx 1$ для ω , при котором наблюдается максимум $\lg \delta$. Однако более точно оно может быть определено из диаграммы Коула — Коула. Зависимость ϵ'' от ϵ' в области частот 50–10 000 кГц (рис. 4) при -10° для всех полимеров имеет вид асимметричной дуги. Такая зависимость может быть представлена в виде [11]

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = [1 + (i\omega\tau_c)^{1-\alpha}]^{-\beta}, \quad (3)$$

где ϵ^* , ϵ_0 , ϵ_∞ — диэлектрическая постоянная текущая, при нулевой и бесконечной частоте соответственно, α , β — коэффициенты.

Асимметричная дуга разделяется на дуговой сегмент с параметром α и асимметричный полукруг с параметром β . Аппроксимируя зависимости, представленные на рис. 5, с помощью этого уравнения можно определить как значения α и β , так и значение τ_c при -10° . Так как величины E_c вычислены по уравнению (3) и формуле

$$\tau_c = \tau_{0c} e^{E_c/RT},$$

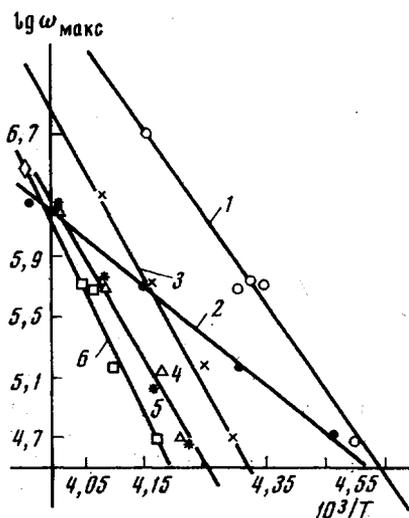


Рис. 4. Зависимость ω_{\max} от температуры для сополимеров ДЭАД с $\bar{M}_n = 370$ (1); 690 (2); 980 (3); 740 (4), 1410 (5) и 2430 (6)

также монотонно уменьшается (рис. 6). Исключением является монофункциональный образец, для которого E_c , τ_{0c} и $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ существенно отличаются от образцов с приблизительно одинаковым молекулярным весом. Помимо этого были вычислены активационные параметры сегментной релаксации указанным выше способом для сополимера ТГФ—ОП и ТГФ—

можно было вычислить значения τ_{0c} , которые уменьшаются с увеличением молекулярного веса (табл. 1). Значение дисперсии $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ для этих сополимеров

Таблица 4

Зависимость подвижности радикалов в полиуретане на основе ТДИ от количества монофункциональных добавок сополимера ТГФ—ОП

[U], моль/л	$M_c \cdot 10^{-3}$	$D_{вр} \cdot 10^{-8}$, сек ⁻¹ при 20°	E_a , ккал/моль	$\lg \tau_0$	[U], моль/л	$M_c \cdot 10^{-3}$	$D_{вр} \cdot 10^{-8}$, сек ⁻¹ при 20°	E_a , ккал/моль	$\lg \tau_0$
1,00	5	1,61	6,8	14,2	0,89	25	1,91	6,0	13,6
0,97	9	1,74	5,2	12,9	0,86	40	2,27	6,4	13,0
0,95	11	2,11	7,2	14,4					

ЭХГ. Вычисленные активационные параметры для времен корреляции и для времен сегментной релаксации изученных систем были использованы для построения зависимостей $\lg \tau_0 - E$. Из рис. 6, 7 видно, что наблюдается линейная зависимость между этими параметрами для изученных полиэфиров и полиуретанов, а также полимерных систем близкого строения

Таблица 5

Зависимость молекулярной подвижности в полиуретанах на основе сополимера ТГФ — ОП и ТДИ от соотношения концентрации триола c_T и диола c_D

[U], моль/л	c_T , %	c_D , %	$M_c \cdot 10^{-3}$	$D_{вр} \cdot 10^{-3}$ сек ⁻¹ при 20°	E_a , ккал/моль	$\lg \tau_0$
1,53	3	0	9,5	2,00	4,8	12,7
1,84	3	2,1	7,1	1,82	5,3	13,0
2,00	3	3	6,1	1,58	4,7	12,48
2,48	3	7,14	4,8	1,17	4,9	12,5
3,24	3	14,56	3,8	1,02	7,2	14,1
1,82	5	0	6,1	1,96	5,8	13,4
2,1	7	0	4,1	1,58	4,8	12,5
2,48	5	5	4,4	1,44	5,7	13,2
2,48	7	3	3,6	1,41	6,2	13,5
2,48	10	0	2,36	1,29	4,8	12,4

[12]. Интересно, что одна и та же зависимость наблюдается как для активационных параметров вращательной диффузии, так и для времен сегментной релаксации.

С целью исследования влияния наполнителя на подвижность радикалов были определены коэффициенты вращательной диффузии и ее активационные параметры для наполненных полиэфиров и полиуретанов. В качестве наполнителя во всех случаях использовали хлористый кальций как компонент с высокой поверхностной энергией и мелкодисперсный порошок фторопласта-3 как компонент с низкой поверхностной энергией. Степень наполнения всех полимеров достигала 50–60 об.%. При наполнении коэффициенты вращательной диффузии и энергия активации уменьшались, но $\lg \tau_0$ и E_a имели значения, сохраняющие прямолинейную зависимость между собой с такими же параметрами, как у ненаполненных образцов (рис. 6, 7). При сравнении использованных наполнителей хлористый калий во всех случаях больше понижает энергию активации и коэффициент вращательной диффузии, чем фторопласт-3.

Для полиуретанов можно провести прямолинейную зависимость, по своим параметрам отличную от прямой для сополимера (рис. 7).

Наличие прямолинейных зависимостей в координатах $\lg \tau_0 - E$, представленных на рис. 6, 7, может, по-видимому, объясняться аддитивностью свойств кинетического сегмента по отношению к свойствам составляющих его элементарных звеньев. В этом случае частоты теплового движения сегмента будут определяться суммарной энтропией и теплотой активации для элементарных звеньев [13, 14].

В рамках такого предположения подвижность радикалов, видимо, определяется движением элементарных звеньев исследованных систем, которые в 2–3 раза меньше величины сегмента, определяемой из данных по диэлектрической релаксации, так как энергия активации сегментной релаксации выше в 2–3 раза (табл. 6).

Для сополимеров ДЭАД это отношение равно трем и более, а для сополимеров ТГФ — двум. Видимо, во всех случаях величина элементарного

Таблица 6

Зависимость E_a и E_c от молекулярного веса и типа сополимера

Сополимер	\bar{M}_n	E_a	E_c	E_c/E_a
		ккал/моль		
ДЭАД	370	9,3	26	2,8
	690*	9,2	15	1,6
	740	8,3	31,5	3,8
	980	10,2	31,5	3,1
	1410	10,6	31	2,9
	2430	9,8	36	3,7
ТГФ—ОП	2000	11,0	21,0	1,9
ТГФ—ЭХГ	2000	10,5	21,5	2,0

* Без концевых гидроксильных групп.

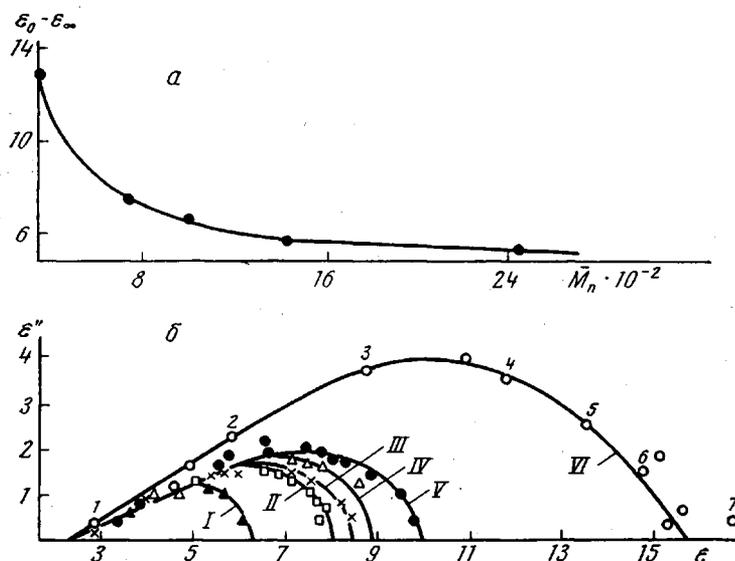


Рис. 5. Дисперсия $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ (а) и круговая диаграмма (б) для сополимеров ДЭАД с молекулярным весом 690 (I); 2430 (II); 1410 (III); 980 (IV); 740 (V); 370 (VI) при $\omega=30$ (I) и 1 Мгц (2); 900 (3); 700 (4); 300 (5); 100 (6) и 50 кгц (7)

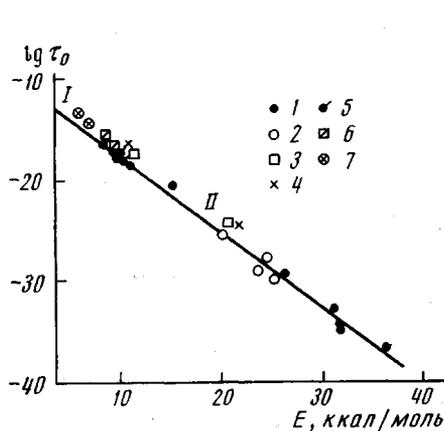


Рис. 6

Рис. 6. Корреляция между $\lg \tau_0$ и E_a (I) и $\lg \tau_{0c}$ и E_c (II) для ДЭАД (I); систем, похожих по строению на эти сополимеры (2) [12]; сополимеров ТГФ - ОП (3) и ТГФ - ЭХГ (4), а также этих сополимеров, наполненных порошками КСl и фторопласта-3 (5-7) соответственно

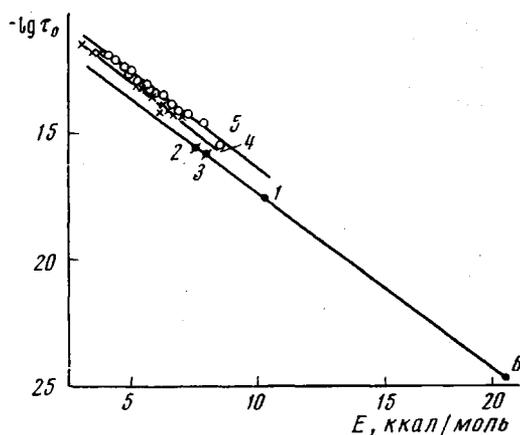


Рис. 7

Рис. 7. Корреляция между $\lg \tau_0$ и E_a (I-5) и $\lg \tau_{0c}$ и E_c (6) для сополимера ТГФ - ОП (I, 6), наполненного КСl (2) и фторопластом-3 (3), и полиуретанов на основе этого сополимера, отвержденного ГМДИ (4) и ТДИ (5)

звена сегмента одинакова, а величина сегмента для сополимера ДЭАД выше, чем у простых полиэфиров. Исключением является сополимер ДЭАД без концевых гидроксильных групп, у которого за счет уменьшения внутри- и межмолекулярного взаимодействия из-за отсутствия концевых групп ОН величина сегмента меньше, чем у простых полиэфиров на основе ТГФ.

Экстраполяция прямых (рис. 6, 7) к нулевой энергии активации приводит к значениям $\lg \tau_0 = -10-11$, что соответствует свободной частоте

вращения молекул в газе [15]. Видимо, физически это соответствовало бы свободному вращению элементарных групп полимерного сегмента, т. е. безактивационным формам движения в полимере.

На приведенных прямых в связи с таким предположением имеется другая специфическая точка, для которой $\lg \tau_0 = -13$, что соответствует частоте свободных качаний элементарного звена сегмента вокруг положения равновесия. Энергия активации, отвечающая этому значению $\lg \tau_0$, могла бы быть отнесена к энергии барьера поворотной изомерии. Для сополимеров это значение равно 4 ккал/моль (рис. 6) и близко к значению энергии барьера поворотной изомерии для эфиров [16] вокруг связи С—О. Введение в цепь уретановых групп, видимо, повышает энергию барьера, так как для полиуретанов значение E выше, чем для полиэфиров на 1,5 ккал/моль при $\lg \tau_0 = -13$.

В рамках такой модели влияние наполнителя на изученные системы сводится к уменьшению размера элементарного звена сегмента, что приводит к понижению энергии активации вращательной диффузии радикала, более резкому для поверхности с большей поверхностной энергией.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт электромеханики
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Сафонов, Ю. А. Ольхов, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., А11, 1722, 1969.
2. Г. П. Сафонов, Ю. А. Ольхов, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., А12, 2099, 1970.
3. E. F. Gluff, E. K. Gladding, R. Q. Pariser, J. Polymer Sci., 45, 341, 1960.
4. P. Kivelson, J. Chem. Phys., 33, 1094, 1960.
5. А. В. Лазарев, В. Б. Стрюков, Докл. АН СССР, 197, 627, 1971.
6. К. Л. Гамильтон, Г. М. Макконоел, Успехи химии, 39, 531, 1970.
7. В. Б. Стрюков, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., А11, 419, 1969.
8. А. И. Иванов, Г. П. Сафонов, С. Г. Энгелис, Ж. физ. химии, 45, 166, 1971.
9. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Высокомолек. соед., А10, 1221, 1968.
10. С. Н. Колесов, Высокомолек. соед., А9, 1860, 1967.
11. С. Гаврильяк, С. Негами, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 118.
12. В. В. Кочервинский, В. П. Рошупкин, П. Е. Голубков, В. Н. Талыков, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., А10, 2341, 1968.
13. В. П. Рошупкин, В. В. Кочервинский, Высокомолек. соед., А12, 41, 1970.
14. Дж. Гоффман, Г. Вильямс, Е. Пассаглия, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968.
15. М. А. Еляшевич, Атомная и молекулярная спектроскопия, «Мир», 1962.
16. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.