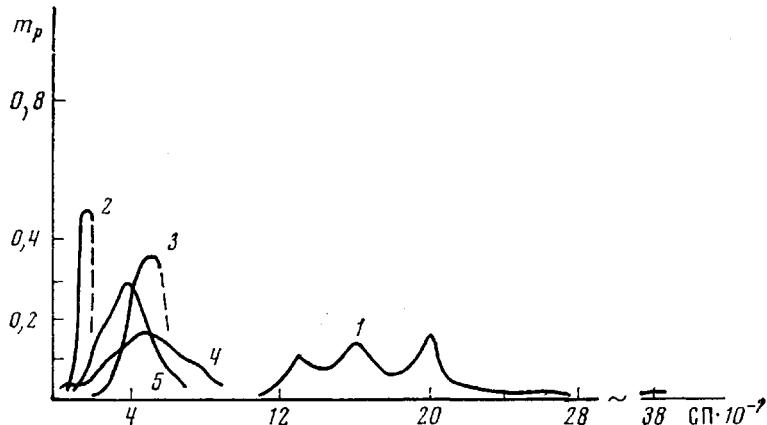


макромолекул с СП < 1000, то после деструкции при температуре кипения в течение 5 мин. ~1%-ным раствором AlCl_3 в сухом CCl_4 и последующей обработки этой навески прямо на фильтре водой содержание фракций с СП > 1000 падало до 45%, а фракция до 600 СП составляла 42% (СП_{ср} полученного продукта равна 1350, $U = 1,276$). (В то же время не подвергнутая обработке водой, но деструктированная в тех же усло-



Дифференциальные кривые МВР исходной целлюлозы (1), и целлюлозы, деструктированной 0,1% AlCl_3 в сухом CCl_4 5 мин. при 76° (2); в этиловом спирте 5 мин. при температуре кипения (3), в сухом CCl_4 10 мин. при 40° (5); целлюлозы, деструктированной 0,1% TiCl_4 в сухом CCl_4 1 час при 20° (4). СП_{ср} = 2200 (1), 190 (2), 420 (3), 300 (4), 320 (5); $U = 0,064(1)$, $0,098(2)$, $0,040(3)$, $0,423(4)$ и $0,154(5)$; $m_p = \Delta q_i / \Delta p_i \cdot 10$, где Δq_i — прирост весового содержания фракции, %; Δp_i — интервал дифференцирования по СП

виях целлюлоза, представляет собой образец, в котором макромолекулы с СП > 1000 полностью отсутствуют ($\text{СП}_{ср} = 300$, $U = 0,300$).

Рассчитанные для большинства экспериментальных данных фракционирования так называемые 95%-ные доверительные пределы для величины \bar{P}_w взаимно перекрываются, что позволяет принять полученные нами результаты как достоверные.

Институт органической химии
АН КиргССР

Поступила в редакцию
19 VIII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Иванов, В. А. Афанасьев, Р. И. Сарыбаева, Докл. АН СССР, 192, 1043, 1970.
2. R. L. Mitschell, Industr. and Engng Chem., 45, 2526, 1953.

УДК 541.64:537.2

РОЛЬ КОНЦЕВЫХ ГРУПП В РЕЛАКСАЦИИ ДИПОЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ОЛИГОМЕРОВ

**А. А. Берлин, Т. И. Борисова, А. Г. Кондратьева,
Э. С. Панкова, В. Н. Чирков**

При удлинении молекулы цепного строения наблюдается прогрессивное ослабление зависимости релаксационных характеристик от молекуллярного веса. Этот эффект может быть связан с переходом от кинетического поведения молекулы как жесткого стержня к исключительно внутримолекулярным формам движения [1], либо, если релаксационный процесс

обусловлен локальной подвижностью концевых групп, с уменьшением относительного вклада концевых групп в релаксационный спектр соединения.

С целью исследования релаксации дипольной поляризации, связанной с подвижностью концевых групп, было предпринято изучение олигомера тетраметиленоксида с концевыми группами эфира изомасляной кислоты $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\overset{\parallel}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ с молекулярным весом 2000 (ТМО) *.

Образцы ТМО для диэлектрических измерений готовили охлаждением расплава олигомера на ограниченной бортами хромированной поверхности массивной латунной пластины. В дальнейшем эта пластина служила одним из электродов. Образцы композиций ТМО — полистирол (ПС) были получены путем растирания компонентов и их последующего прессования при температуре выше T_c ПС, либо при выпаривании растворителя из раствора обоих компонентов в общем растворителе.

Исследовали процессы релаксации дипольной поляризации и спин-решеточной релаксации. Диапазон частот диэлектрических измерений составлял от 0,4 до 200 кГц; время спин-решеточной релаксации T_1 измерено при частоте резонанса протонов 18,6 Мгц.

На рис. 1 приведены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ и обратных значений T_1 . Низкотемпературная область ($1/T_1$)_{макс} в ТМО совпадает с температурой аналогичного пика в гидрированном метилметакрилате (ГММА), которая приписывается внут-

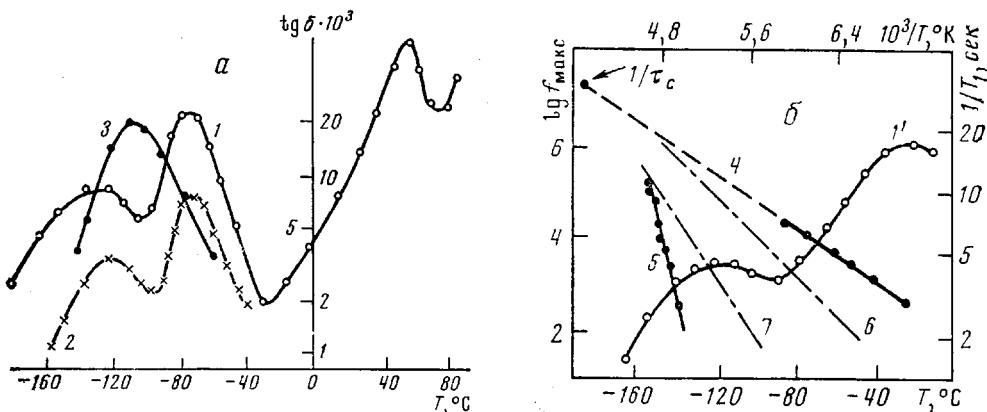


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ при 0,4 кГц (а) и $1/T_1$ (б) исходного олигомера ТМО (1, 1'), подвергнутого закалке (2) и содержащего 13 вес. % толуола (3), и зависимости $\lg f_{\text{макс}} (1/T)$ для низко- (4) и высокотемпературной областей дипольной релаксации ТМО (5). Кривые 6 и 7 построены по диэлектрическим данным β- и γ-процессов ПТМО [4]. Стрелка — получено из данных по ЯМР

реннему вращению протонов в группах CH_3 [2]. Можно считать, что внутримолекулярные барьеры торможения в ГММА и данном олигоэфиракрилате одинаковы, поэтому ядерную магнитную релаксацию при -100 — -140° следует связать с вращением групп CH_3 относительно оси C_3 ; диэлектрическое движение не активно.

Вторая область ($1/T_1$)_{макс} (при -25°) по температурно-частотным координатам хорошо совпадает с γ-процессом в ПЭ [3]. В ПЭ эту область релаксации связывают с мелкомасштабным движением макроцепочки (в пределах 3—4 связей С—С) в аморфных областях или с движением дефектов внутри кристаллических структур. По этой причине наблюдаемый

* Олигомер ТМО по рентгенографическим данным Ю. Г. Баклагиной имеет кристаллическую структуру.

в ТМО процесс спин-решеточной релаксации может быть отнесен к движению в последовательности CH_2 -групп.

Температурный ход диэлектрических потерь ТМО выявляет два релаксационных перехода и третий, обусловленный плавлением. При плавлении, которое при скорости нагрева 1 град/мин регистрируется в области $\sim 60^\circ$, $\tan \delta$ и емкость образца снижаются, причем температура каждого максимума $\tan \delta$ (рис. 1) не зависит от частоты.

Для интерпретации низкотемпературного процесса полезно сопоставление диэлектрических и ЯМР данных. Частота f_{\max} , обратная времени корреляции метиленовых фрагментов, удовлетворительно совпадает с продолжением прямой $\lg f_{\max}(1/T)$, построенной по данным низкотемпературной области диэлектрической релаксации. Это дает основание считать, что низкотемпературный диэлектрический процесс и спин-решеточная релаксация при -25° в ТМО имеют общий механизм внутримолекулярной подвижности. Можно полагать, что этот механизм аналогичен наблюдаемому при низких температурах в ПТМО, где за кинетическую единицу принимают участок $-(\text{CH}_2)_4\text{O}-$ (γ -процесс), или более высокотемпературному β -процессу, который связывают со стеклообразным переходом [4]. Однако сопоставление температурно-частотных координат β - и γ -процессов дипольной релаксации в ПТМО [4] и данного процесса в ТМО (рис. 1, б) свидетельствует о расхождении соответствующих времен релаксации, а следовательно, и о различии природы диэлектрических потерь в обеих системах. Энергия активации поляризации ΔU , рассчитанная по наклону прямой $\lg f_{\max}(1/T)$ (рис. 1), составляет 7 ккал/моль, что несколько ниже, чем для γ -релаксации в ПТМО (9,7 ккал/моль [4]). По времени релаксации τ и ΔU характеристики рассматриваемой области потерь близки к наблюдавшимся для поляризации ГММА. Поэтому основной вклад в низкотемпературный диэлектрический процесс релаксации должен быть приписан поляризации групп СОО концевых участков олигомера, хотя, несомненно, имеет место и наложение диэлектрических потерь за счет поляризации группировок ТМО, особенно со стороны высоких температур.

Низкотемпературный диэлектрический процесс в ТМО имеет ряд специфических особенностей: отжиг увеличивает, а закалка путем охлаждения образца жидким азотом уменьшает $\tan \delta_{\max}$. Присутствие растворителя (толуола) сдвигает эту область потерь к низким температурам (рис. 1).

Эффект закалки можно трактовать как результат связи поляризации с движением молекул, входящих в кристаллические или высокоупорядоченные образования. Компактность упаковки этиленовых цепочек вносит затрудненность в движение концевых эфирных групп, в результате которой их τ и ΔU оказываются более высокими по сравнению с поляризацией тех же групп, но связанных с одиночными молекулами ТМО.

Интересен факт необычно высокой для групповой поляризации энергии активации — 51 ккал/моль. Анализируемую область релаксации нельзя отнести к дипольно-сегментальному механизму: цепочечная часть молекулы ТМО построена из 25 повторяющихся звеньев ТМО, но локализация пика по температуре и частоте не соответствует дипольному β -процессу в ПТМО (рис. 1, б). Остается признать, что поляризация связана с концевыми группами молекул ТМО, однако их принадлежность компактным упакованным цепям создает условия сильной кооперативности движения, следствием которой является высокая ΔU *.

Принимая эту гипотезу, области потерь в ТМО при -125 и -75° можно отнести к вкладу концевых групп «свободных» и «упорядоченных» молекул. Пластификация растворителем способствует нарушению упорядо-

* Этот подход совпадает с представлениями, развиваемыми в работах Джохари с сотр. [5, 6], согласно которым сильно кооперированное движение с высокими ΔU (как и для дипольно-сегментальных процессов в полимерах) свойственно низкомолекулярным веществам в переохлажденном состоянии.

доченности, смещающая соответствующую область $\text{tg}\delta_{\max}$ к низким температурам до слияния с низкотемпературным процессом.

Таким образом, наблюдаемые диэлектрически и по T_1 релаксационные процессы следует отнести к внутримолекулярной подвижности ТМО.

Возникает вопрос о движении молекулы данного олигомера как целого. Для решения его полезно привлечь метод изучения подвижности молекул, растворенных в стеклообразной матрице. Рассмотрим изменения релаксационных характеристик молекул ТМО, если последний внедрен в неполярный полимер — ПС.

Из рис. 2 видно, что при содержании олигомера не выше 20—30% объема, система ПС — ТМО имеет одну область релаксации поляризации

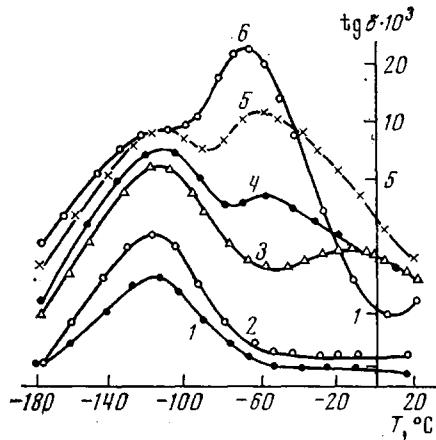


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ системы ПС — ТМО. Содержание ТМО 5 (1), 10 (2), 27 (3), 35 (4), 50 (5) и 100 об. % (6); частота 5 кгц

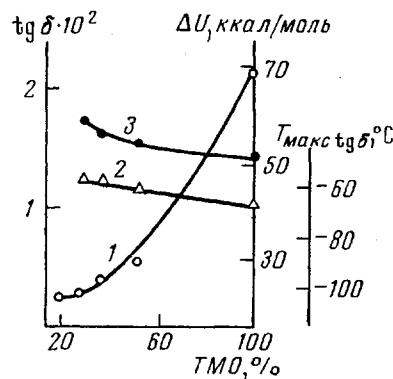


Рис. 3. Зависимость $\text{tg}\delta_{\max}$ (1), его температурного положения при 1 кгц (2) и энергии активации (3) от объемного содержания ТМО в ПС

вблизи -120° . При большем содержании ТМО появляется вторая (высокотемпературная) релаксация, которая локализуется при -10 — -70° .

Значение $\text{tg}\delta_{\max}$ низкотемпературного процесса увеличивается с ростом содержания олигомера, практически не изменяя τ ; $\Delta U = 7 \text{ ккал/моль}$ при любом количественном составе системы. Очевидно, что по механизму низкотемпературные процессы поляризации чистого ТМО и в полимерной матрице тождественны. При малых концентрациях ТМО образование компактных кристаллических структур мало вероятно в стеклообразной среде, а потому отсутствует соответствующая им поляризация.

Высокотемпературная область релаксации имеет энергию активации 50—60 ккал/моль (рис. 3) и с возрастанием концентрации ТМО заметно смещается к низким температурам, переходя в рассмотренную выше область при -75° . Можно полагать, что в данном случае возникновение диэлектрических потерь является следствием объединения молекул ТМО в группы, достаточные для создания упорядоченных кристаллических структур. Упорядоченность действительно имеет межмолекулярный характер, так как в противном случае она наблюдалась бы и при малом содержании ТМО в матрице.

Область релаксации при -10 — -70° может наблюдаться и при содержании олигомера $<30\%$ по объему, если недостаточно перемешивание компонентов при приготовлении образца или если последний получен из общего для обоих компонентов растворителя. В связи с этим можно считать, что появление в системе ПС — ТМО высокотемпературного процесса, соответствующего релаксационным параметрам кристаллических структур олигогифира, указывает на нарушение гомогенности распределения олигомер-

ных молекул в матрице. В то же время морфологическая система не эквивалентна механической смеси: τ и ΔU компонентов механической смеси обычно не зависят от количественного соотношения компонентов и остаются теми же, что и в исходных соединениях.

Согласно представлениям о взаимовлиянии компонентов в граничных слоях в наполненных системах [7] наблюдаемое изменение величин τ и ΔU тетраметиленоксида в стеклообразной матрице в зависимости от количественного состава образца свидетельствует о существовании сильно развитой поверхности контакта между ТМО и матрицей. Следовательно, олигомер диспергирован в виде малых областей. С увеличением содержания ТМО объем каждой области растет, роль поверхностных влияний уменьшается по сравнению с взаимодействиями внутри области и релаксационное поведение молекулы приближается к чистому ТМО.

Таким образом, в цепных соединениях с не слишком высоким молекулярным весом концевые группы молекулы могут давать решающий вклад в общую картину релаксационного поведения олигомера.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
23 VIII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Ж. Гоффман, Г. Вильямс, Е. Пассаглия, В кн. «Переходы и релаксационные явления в полимерах», под ред. Р. Бойера, «Мир», 1968, стр. 223.
2. Т. И. Борисова, В. Н. Чирков, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., A15, 2131, 1973.
3. B. Crist, A. Peterlin, J. Macromolec. Sci., B4, 791, 1970.
4. R. E. Wetton, G. Williams, Trans. Faraday Soc., 61, 2132, 1965.
5. G. P. Johari, M. Goldstein, J. Chem. Phys., 53, 2373, 1970.
6. G. P. Johari, J. Chem. Phys., 58, 1766, 1973.
7. Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, В. И. Ватаманюк, З. Л. Новицкий, Докл. АН СССР, 212, 925, 1973.

УДК 539(107 + 3) : 541.64

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ ПОДВЕРГНУТОМ ОРИЕНТАЦИОННОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

Ю. И. Митченко, С. А. Грибанов, А. Н. Дьячков,
Э. М. Айзенштейн

Подвижность полимерной матрицы и ее изменения при различных воздействиях тесно связаны со структурной организацией полимера. В этой связи изучение особенностей движений различных кинетических единиц полимерной системы является актуальным и необходимым, поскольку позволит представить динамику процесса структурной перестройки полимера.

Исследование изменения молекулярной подвижности в одноосном деформированном полиэтилентерефталате (ПЭТФ) для температурного интервала 20—220° проведено методом парамагнитного зонда. В качестве радикал-зонда использовали азотокислые радикалы различного строения [1], которые вводили в полимер при комнатной температуре миграцией их из паровой фазы. Время миграции выбирали так, чтобы избежать обменного уширения линии ЭПР радикал-зонда. Вращательное время корреляции зонда τ_k для случая быстрого вращения оценивали по формуле [1]

$$\tau_k = 6,6 \cdot 10^{-10} \Delta H (+1) \left\{ \left[\frac{I(+1)}{I(-1)} \right]^{1/2} - 1 \right\}, \quad (1)$$

где ΔH — ширина линии поглощения $m = \pm 1$, $I(\pm 1)$ — интенсивность линии ЭПР при $m = \pm 1$. В области медленного вращения для оценки τ_k использовали результаты работы [2]. По полученным значениям τ_k определяли коэффициент вращательной