

Мономеры синтезированы этерификацией винил- β -хлорэтилового эфира производными коричной, а также кротоновой и сорбиновой кислот. Условия проведения реакции аналогичны [1].

Полимеризацию проводили в сухом толуоле (концентрация мономера 10 вес. %), используя в качестве инициатора трифтторбористый эфират (2 вес. % к мономеру), в отсутствие влаги. Перед введением инициатора раствор мономера в ампуле продували аргоном.

Полимеризацию вели при $T = -78^\circ$ в течение 3–4 час. После полимеризации содержимое ампулы выливали при сильном перемешивании в избыток метанола с небольшим количеством амиака. Высаженный полимер отделяли, промывали метанолом и сушили в вакууме. Выход 90–95 %. Для спектроскопических исследований полимеры очищали переосаждением.

Внутреннюю вязкость полученных полимеров определяли в интервале 0,6–0,8 (вязкость измеряли при 30° в тетрагидрофуране; концентрация 0,5 г/100 мл).

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20, нанося пленки соединений на пластинки из КВг. Электронные спектры снимали на спектрофотометре (модель 402) в кюветах ($d=1$ см).

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
21 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Воскобойник, Ю. И. Федоров, Т. Г. Бирюкова, М. В. Бузуев, Э. Б. Соболева, А. В. Рябов, Высокомолек. соед., **B17**, 195, 1975.
2. K. Nakatira, S. Kikuchi, Bull. Chem. Soc., Japan, **41**, 1977, 1968.
3. H. Turro, Молекулярная фотохимия, «Мир», 1967.

УДК 541.64:543.422.23

О ПРИРОДЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ПОЛИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНЕ

Альтшулер С. А., Тарасов Б. Г., Крюковских М. Г.

При исследовании электронной спин-решеточной релаксации (CPP) в ациклическом полифенилацетилене (ПФА) в области температур от -196° до комнатной экспериментально найдено, что скорость CPP $\tau_1^{-1} \sim T^2$ [1]. Тот же результат получен и при исследовании молекулярных комплексов некоторых полимеров [2]. Измерения, проведенные на широлизованных при различных температурах образцах ПФА, показали, что при достаточно низких температурах зависимость скорости CPP от температуры линейна, а выше некоторой температуры перехода становится квадратичной [3]. В этих и других известных нам работах наблюдаемая экспериментально квадратичная зависимость скорости CPP от температуры связывается с наличием комбинационных процессов рассеяния фононов в полимерах. Однако это предположение о природе квадратичной зависимости $\tau_1^{-1} = f(T)$ не единственно возможное.

Наблюдаемая в полимерах в широком интервале температур линейная зависимость скорости CPP от температуры свидетельствует о том, что в релаксации основную роль играют однофононные процессы. Преобладающую роль однофононных процессов в столь широком диапазоне температур над процессами комбинационного рассеяния фононов, в отличие от релаксации в ионных кристаллах, можно понять, если учесть, что у полимеров мала температура Дебая и слабы спин-фононные взаимодействия. Такого рода линейная зависимость от температуры будет иметь место, если с температурой не будет меняться сам фононный спектр. С повышением температуры в полимере происходит «растормаживание» различных видов молекулярного движения. Это влияние изменения фононного спект-

ра на спин-решеточную релаксацию мы попытаемся учесть, рассматривая лишь изменение одного параметра — скорости звука.

Как известно, при очень низких (гелиевых) температурах все молекулярные движения в полимерах могут быть заторможены, и скорость звука в этом случае не зависит от температуры [4]. Тогда температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации определяется лишь характером взаимодействия спинов с акустическими колебаниями решетки молекул полимера и в случае прямых процессов релаксации $\tau_1^{-1} \sim T$. С повышением температуры при какой-то $T = T_n$ некоторые степени свободы молекул «растормаживаются» и скорость звука в полимере становится функцией температуры, близкой к линейной

$$v_i = v_0(1 - \alpha T), \quad (1)$$

где α зависит от характера молекулярной подвижности в полимере [5]. В этом случае для скорости релаксации, обусловленной прямыми процессами, имеем

$$\tau_1^{-1} \sim T/v_i^3 \sim \frac{1}{v_0^5} \cdot T \underbrace{(1 + 5\alpha T)}_{\sim AT + BT^2} \sim AT + BT^2 \quad (2)$$

Таким образом, наблюдаемая экспериментально при $T > T_n$ квадратичная зависимость скорости CPP от температуры может быть связана не с переходом в область преобладающих комбинационных процессов релаксации, как это предполагается обычно, а с «размораживанием» молекулярных движений в полимере.

Параметры, характеризующие релаксацию в образцах ПФА

Образец	A	$B \cdot 10^2$	$\alpha = \frac{B}{5A} \cdot 10^3$	$T_n, ^\circ\text{K}$
ПФА-400	6,25	4	1,2	130
ПФА-440	12,2	7	1,1	200

В таблице приведены значения коэффициентов A и B уравнения (2), найденные из релаксационных измерений на образцах ПФА, термоЛизованных при 400 и 440°С [3], а также вычисленные на их основании значения коэффициента температурной зависимости скорости звука α .

Насколько нам известно, прямые акустические исследования термоЛизованного ПФА не проводились. Однако значения α , найденные для различных типов спицовых полимеров из данных [6], лежат в пределах $(1,2-1,8) \cdot 10^{-3}$, что достаточно хорошо согласуется с величинами α , приведенными в таблице.

Те же самые образцы пиролизованного ПФА были исследованы нами также методом ЯМР широких линий. Вторые моменты линий поглощения вычисляли по формуле

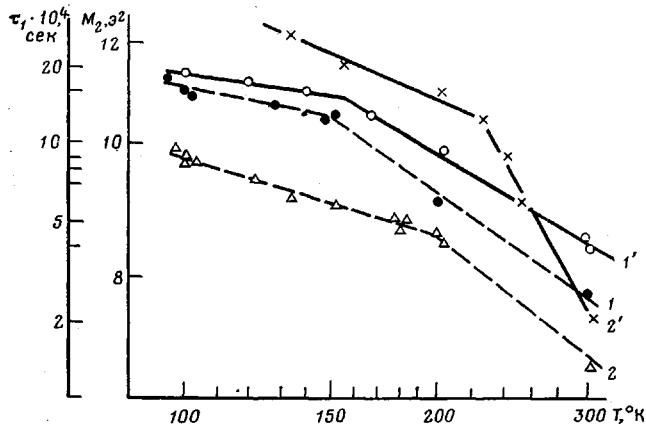
$$M_2 \text{ эксп} = \frac{c^2}{3} \frac{\sum n^3 f(n)}{\sum n f(n)}, \quad (3)$$

где n — порядковый номер интервала, на которые разбивалась линия, c — протяженность интервала, ε . По формуле

$$M_2 = M_2 \text{ эксп} - \left[(v\tau)^2 + \frac{H_m^2}{4} \right] \quad (4)$$

вводили поправки на влияние амплитуды модуляции магнитного поля H_m , скорости развертки v и постоянной времени синхронного детектора τ [7].

Полученные температурные зависимости вторых моментов линий поглощения приведены на рисунке. Там же построены зависимости скорости СРР образцов ПФА-400 и ПФА-440, приводившиеся в [3]. Из рисунка видно, что температурным переходом от линейных к квадратичным температурным зависимостям скорости релаксации соответствуют достаточно четкие изломы зависимостей вторых моментов, которые могут быть связаны с δ -переходами (размораживание ограниченных вращательных движений боковых фенильных групп) в образцах ПФАТ. Из данных по исследованию релаксационных процессов в полистироле, приведенных



Температурные зависимости скорости релаксации образцов ПФАТ-400 (1) и ПФАТ-440 (2) и вторых моментов линий ЯМР этих же образцов (1', 2' соответственно)

в [8], можно найти, что переходы этого типа на частотах порядка 10^{10} Гц можно ожидать в температурном интервале 150 – 200°K , в котором примерно и расположены значения T_g наших образцов.

Таким образом, вполне вероятно, что переход от линейной к квадратичной зависимости скорости СРР в исследованных образцах ПФАТ, а, возможно, и в других полимерах с сопряженными связями, обусловлен не изменением характера процессов электронной релаксации, а изменением молекулярной подвижности в полимере. Увеличение T_g с ростом температуры пиролиза в этом случае может быть объяснено ростом степени сшивки полимера.

Авторы пользуются случаем поблагодарить Р. М. Асееву за предоставление образцов исходного ПФА и обсуждение.

Казанский государственный
университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
2 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Бендерский, Б. Я. Коган, В. Ф. Гачковский, И. А. Шляпников, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 253.
2. Г. П. Карпачева, Ж. физ. химии, 39, 3015, 1965.
3. Б. В. Соловьев, Б. Г. Тарасов, Р. М. Асеева, Высокомолек. соед., Б18, 147, 1976.
4. И. И. Перепечко, В. Е. Сорокин, Физика твердого тела, 13, 932, 1971.
5. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, Пласт. массы, 1967, № 7, 56.
6. И. И. Перепечко, Л. А. Квачева, Высокомолек. соед., А13, 124, 1971.
7. О. П. Ревокатов, Изв. вузов. Радиофизика, 7, 574, 1964.
8. O. Yano, Y. Wada, J. Polymer Sci., 9, A-2, 689, 1971.