

Для гауссовой формы линии

$$M_2^{1/2} = 1,41/T_2,$$

где T_2 — время спин-спиновой релаксации, неравенство (8) принимает вид

$$R < \pi b \sqrt{\frac{0,047 T'}{T_2}},$$

т. е. при $T_1/T_2 \approx 100$ [10] верхний предел для R составляет всего $6,78b$. Это значение и неравенство (9) ограничивают возможность выравнивания скоростей релаксации в системе за счет спиновой диффузии, описываемой уравнением (1), при столь малых коэффициентах диффузии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *McBrierty V. J. Polymer*, 1974, v. 15, № 8, p. 503.
2. *Литвинов В. М., Лаврушин Б. Д., Жданов А. А., Андрианов К. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2445.*
3. *Пименов Г. Г., Маклаков А. И., Орешников В. М., Михалева Н. В., Марченко Г. И., Кузнецов Ю. А., Капитонова Н. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 7, с. 1516.*
4. *Александров И. В. Теория магнитной релаксации. М.: Наука, 1975, с. 381.*
5. *Ландау Л. Д., Лишиц Е. М. Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1963, с. 139.*
6. *Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981, с. 468.*
7. *Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976, с. 198.*
8. *Мандельберг Л. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966, с. 288.*
9. *Гольдман М. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. М.: Мир, 1972, с. 22.*
10. *Слоним М. Я., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1966, с. 239.*

Чувашский государственный
им. И. Н. Ульянова

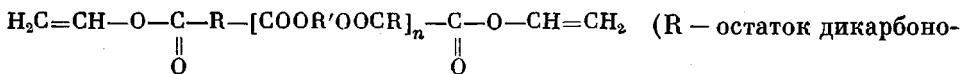
Поступила в редакцию
20.IV.1983

УДК 541.64:539.2

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРАХ ДИВИНИЛОВЫХ ОЛИГОЭФИРОВ

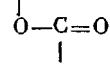
*Баранчева В. В., Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В.,
Нерозник В. Г., Грачев А. В., Сивергин Ю. М.*

Дивиниловые олигоэфиры (ВОЭ) общей формулы

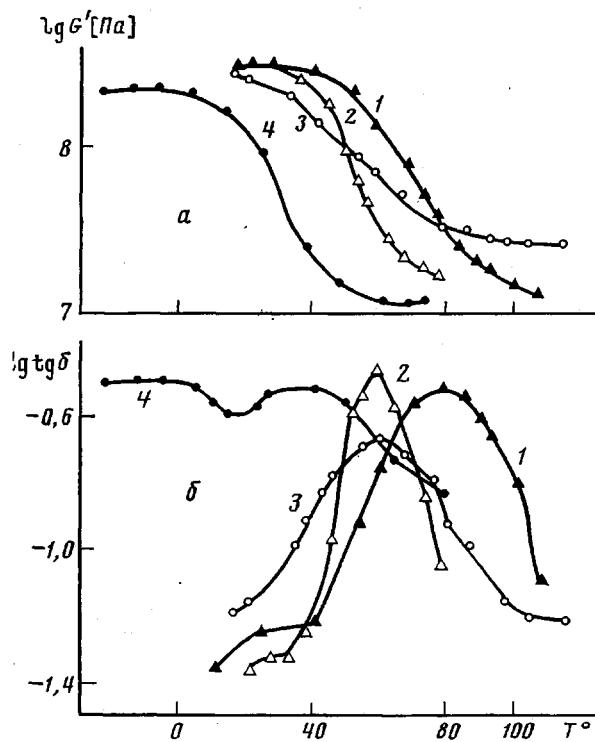


вой кислоты, R' — остаток дигидрооксисоединений (типа гликолов, дифенолов и др.), n — коэффициент теломеризации) представляют собой новый класс олигомеров, имеющих важное практическое применение. Их можно использовать в качестве связующих для композиционных материалов, компаундов различного типа и т. п.

В результате полимеризации ВОЭ формируются поливиниловые макрополиции, по своей химической природе аналогичные макрополиаминиловых производных типа винилацетата $\sim(\sim\text{H}_2\text{C}-\overset{\substack{\sim \\ |} }{\text{CH}}\sim)_n\sim$. Эти макрополиции



спарены друг с другом олигоэфирным блоком вышеуказанной природы. Различие в химической природе этих олигомерных блоков определяет специфику протекания релаксационных процессов в трехмерных полимерах ВОЭ. Для оптимальных условий эксплуатации изделий из этих материалов необходимы сведения об их физико-механических, и прежде всего релаксационных, свойствах в широком диапазоне температур.



Температурные зависимости модуля накопления (а) и тангенса угла механических потерь (б) для полимеров ВДФПА (1), ВДФПС (2), ВРА (3) и ВРС (4)

Цель данной работы — изучение вязкоупругих характеристик и оценка релаксационных переходов в полимерах ВОЭ на основе себациновой кислоты и дифенилолпропана (ВДФПС) либо резорцина (ВРС); адипиновой кислоты и дифенилолпропана (ВДФПА) либо резорцина (ВРА).

Вышеперечисленные соединения были синтезированы ацилированием бисфенолов дивиниловыми эфирами [1]. ВОЭ полимеризовали в присутствии 1 вес.% перекиси бензоила до глубины конверсии 95—98% (по данным ИК-спектроскопии).

Вязкоупругие характеристики полимеров ВОЭ определяли в условиях малоамплитудного периодического сдвигового деформирования (динамический метод исследования) на механическом спектрометре ДХП [2] в диапазоне температур 240—380 К в условиях вынужденных синусоидальных колебаний при частоте $f=0,1$ Гц и скорости изменения температуры 2 град/мин. При этом определяли компоненты комплексного динамического модуля — модули накопления G' и потерь G'' . Рассчитывали также тангенс угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta = G''/G'$. Образец для исследования представлял собой пластину размером $0,8 \times 0,15 \times 0,8$ мм.

На рисунке в полулогарифмических координатах представлены температурные зависимости G' и $\operatorname{tg} \delta$ для полимеров ВРА, ВРС, ВДФПА и ВДФПС. В рассматриваемом диапазоне температур наблюдаются две области релаксационных переходов. Они характеризуются максимумами $\operatorname{tg} \delta$, положение которых по температуре зависит от природы исследуемого объекта. Главный максимум α -переход в области 310—350 К отвечает температуре стеклования системы. Действительно, из зависимостей $G'(T)$ отчетливо видно, что в этом диапазоне температур G' резко снижается от значений $5 \cdot 10^8$ Па, характерных для стеклообразного состояния, до 10^7 Па, что типично для кожевенного состояния. Температуры стеклования T_c в парах полимеров ВРС — ВРА и ВДФПС — ВДФПА возрастают от 308 до 333 К и от 331 до 350 К соответственно. В то же время отчетливо наблюдается общая закономерность: положение α -перехода смешается в сторону низких

температуру в ряду полимеров ВДФПА (350 К) – ВРА (333 К) – ВДФПС (331 К) – ВРС (308 К).

Это указывает на то, что значение T_c зависит от длины олигомерного блока; с увеличением его длины (при замене остатка адипиновой кислоты на остаток себациновой) T_c сдвигается в сторону более низких температур. Введение в олигомерный блок объемных групп дифенилолпропана увеличивает жесткость полимера, что приводит в свою очередь к увеличению T_c в парах полимеров ВДФПА – ВРА и ВДФПС – ВРС. Таким образом, стерический фактор, вызывающий увеличение жесткости полимера, в большей степени оказывает влияние на T_c , чем увеличение числа спивок в рассматриваемом ряду полимеров.

Из сравнения значения T_c для полимера ВДФПС и его линейного аналога – полимера на основе дифенилолпропана и себациновой кислоты (ДФПС) с $T_c=295$ К (измеренной в тех же условиях) [3] видно, что T_c полимера ВДФПС превышает T_c полимера ДФПС на 36°. В то же время значение T_c для поливинилбутиратов составляет 277 К. Очевидно, что поливиниловый аналог полимеров ВОЭ с более длинным алкильным радикалом должен иметь более низкое значение T_c . Увеличение T_c для полимеров ВОЭ обусловлено спшиванием поливиниловых молекул олигомерными блоками, в результате чего возрастают стерические препятствия и уменьшается число степеней свободы кинетических единиц, принимающих участие в сегментальном движении. По-видимому, механизм α -перехода включает кооперативное движение участков макроцепей с прилегающими звеньями олигомерного блока.

Как видно из рисунка, в области температур ниже T_c , т. е. при 280–290 К наблюдается еще один β -релаксационный переход, по-видимому, обусловленный локальной подвижностью нескольких звеньев в поливиниловых макроцепях. В пользу подобного предположения свидетельствует слабая зависимость этого перехода от химической природы ВОЭ. Как следует из анализа лит. данных [3, 4], для полимеров с химическим строением, аналогичным исследованным в данной работе полимерам ВОЭ, подобное релаксационное поведение в олигомерных блоках наблюдается в области температур ниже 240 К.

Проявление релаксационных процессов в широком температурном интервале указывает на то, что для исследованных полимеров ВОЭ, как и для трехмерных полимеров иной природы, характерно широкое распределение времен релаксации. Различная интенсивность проявления релаксационных переходов в области стеклования, как и изменение положения α -максимума, объясняется микронеоднородной глобулярной структурой, вызывающей в свою очередь неоднородное распределение участков макроцепей по плотности упаковки и распределение по скорости размораживания молекулярной подвижности одинаковых кинетических единиц. Отсюда вследствие различий в степени межмолекулярного взаимодействия отдельных участков макроцепи с ее соседями появляется наблюдаемая температурная зависимость $tg \delta$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нерозник В. Г., Задонцев П. Т., Сивергин Ю. Г. А. с. 891634 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1981, № 47, с. 103.
2. Ульянов Л. П., Яновский Ю. Г., Неймарк В. М., Сергеенков С. И. Заводск. лаб., 1973, т. 39, № 11, с. 1402.
3. McCrum M. G., Read B. E., Williams G. Anelastic and Dielectric Effect in Polymeric and Dielectric Effects in Polymeric Solids. N. Y.: John Wiley and Sons, 1967. 612 р.
4. Берлин А. А., Киреева С. М., Сивергин Ю. М. Рукопись деп. в ВИНТИ. М., Деп. № 1650-74. – Опубл. в РЖХим, 1974, 19Ф179.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
26.IV.1983