

рителях второй группы с параметром растворимости  $20,01 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{0,5}$ .

Полученные полимерные эфиры при комнатной температуре представляли собой твердые порошкообразные продукты аморфной структуры. Как видно из таблицы, во всех случаях в исследованном интервале

#### Температуры размягчения полимерных эфиров

Кислота	Количество замещенных звеньев, мол.-%/ $T_{\text{разм}}$ , К
3-Индолилуксусная	10,5/339; 53,4/328; 70,3/321
3-Индолилпропионовая	11,2/331; 61,2/319; 76,6/312
3-Индолилмасляная	10,9/330; 52,7/321; 72,1/310
Фенилуксусная	10,2/355; 50,4/317; 75,7/306
2,4-Дихлорфеноксикусусная	15,3/327; 50,7/327; 70,1/326
2,4,5-Трихлорфеноксикусусная	13,3/347; 60,5/343; 70,2/330
2-Метил-4-хлорфеноксикусусная	10,8/363; 60,1/336; 73,8/325

содержания остатков кислот (10–75 мол.-%) с уменьшением последнего температура размягчения, определенная по термомеханическим кривым, повышалась.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Штильман М. И. В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИ, 1980, т. 13, с. 189.
2. Коршак В. В., Штильман М. И., Мехтиев А. Х., Помазанова А. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 42.
3. Коршак В. В., Штильман М. И., Мехтиев А. Х., Восканян П. С. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1981, т. 24, № 4, с. 479.
4. Коршак В. В., Штильман М. И., Восканян П. С., Денисова Л. А., Зарезова Г. Н. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 2, с. 367.
5. Коршак В. В., Штильман М. И., Восканян П. С., Денисова Л. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2633.
6. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972, т. 1, с. 1224.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
28.VI.1984

УДК 541.64:543.422.27

#### ЭПР И ЭЛЕКТРОННАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ВО ФРАКЦИОНИРОВАННЫХ ОЛИГОНАФТАЛИНАХ

*Курзин С. П., Тарасов Б. Г., Григоровская В. А.*

В опубликованных ранее работах [1, 2], посвященных экспериментальному и теоретическому изучению электронной спин-решеточной релаксации в полимерах с сопряженными связями, отмечалось влияние изменения микроструктуры полисопряженных систем в ходе пиrolиза на характер процессов релаксации.

В данной работе на примере полинафталинов (ПН) изучено влияние микроструктуры, а также длины цепи сопряжения на характер релаксационных процессов в олигосопряженных системах.

Методика синтеза и фракционирования ПН описана в работе [3].

ИК-спектры исходного и фракционированных ПН были записаны на приборе UR-20 (рис. 1). Спектры ЭПР (~300 K) исследованных образцов полинафталина, записанные на приборе THN-251 («Thomson») на частоте  $\approx 9,3$  ГГц, представляют собой одиночную узкую линию с  $g$ -фактором, близким к  $g$ -фактору свободного электрона. Ширина линии сигнала ЭПР  $\sim 5$  Гц и не зависит от ММ фракции.

Время релаксации  $T_1$  измеряли методом импульсного насыщения в диапазоне температур 1,8–12 K на частоте  $\approx 28,5$  ГГц.

На рис. 2 приведены экспериментально полученные температурные зависимости  $T_1(T)$  для всех изученных нами образцов ПН.

Изучение микроструктуры исходного ПН и его фракций различной ММ методом электронной микроскопии позволило авторам работы [3] сделать предположение о более плотной упаковке олигомерных молекул во фракционированных образцах по сравнению с исходным. Это предположение подтверждается также данными рентгеноструктурного ана-

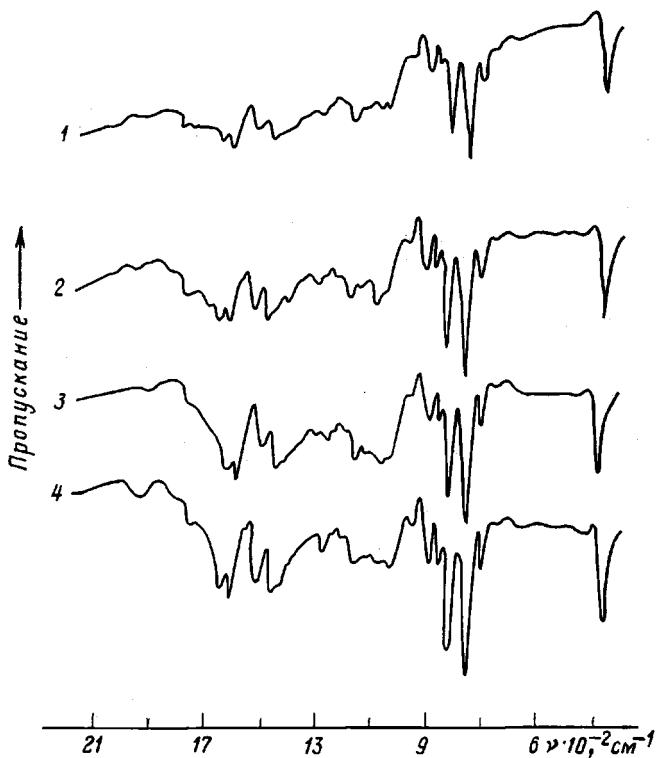


Рис. 1. ИК-спектры исходного образца ПН (1) и его фракций ПН-640 (2), ПН-1010 (3) и ПН-1300 (4)

лиза и малоуглового рассеяния рентгеновых лучей. В частности, в работе [3] было показано, что ароматические слои в исходном ПН более дефектны, чем у фракционированных образцов.

С целью выяснения влияния структурной упорядоченности, а также величины средней молекулярной массы  $\bar{M}_n$  олигомера на его магнитные свойства и на характер процессов электронной спин-решеточной релаксации были изучены исходный образец ПН с  $\bar{M}_n=800$ , а также его фракции с  $\bar{M}_n=640$ , 1010 и 1300 (в дальнейшем эти фракции будем обозначать соответственно ПН-640, ПН-1010, ПН-1300).

Длина олигомерной цепочки в исследованном ряду олигонафталинов растет от ~5 нафталиновых звеньев для фракции ПН-640 до 10–11 звеньев для ПН-1300. Практически не отличающиеся между собой ИК-спектры фракционированных ПН (рис. 1) подтверждают их полимергомологичность и свидетельствуют о примерно одинаковой и незначительной степени разветвленности их макромолекул. Обсуждение экспериментальных результатов спин-решеточной релаксации в ПН проведено нами с учетом полученных ранее [3] данных, а также с использованием развитых в работах [4, 5] представлений о характере межмолекулярных взаимодействий в полисопряженных системах. При этом полагали, что

в изучаемых объектах эффективен релаксационный механизм Валлера [1].

Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации имеет вид

$$T_1^{-1} = A c \omega_0^{-2} T + B c \omega_0^{-2} T^2,$$

где  $c$  — концентрация парамагнитных центров,  $T$  — абсолютная температура,  $\omega_0$  — резонансная частота радиочастотного поля.

Экспериментально установлено, что, хотя концентрация парамагнитных центров в исходном нефракционированном ПН в 1,5–2 раза выше, чем во фракционированных образцах, концентрация в которых приблизительно одинакова, скорость электронной спин-решеточной релаксации  $T_1^{-1}(T=4,2 \text{ K})$ , например, в ПН-1010 примерно на порядок выше, чем в исходном образце. Отсюда можно предположить, что в изучаемых образцах ПН на эффективность процессов релаксации в большей степени влияет не количество парамагнитных центров, а характер упаковки макромолекул в олигомере и величина межмолекулярного взаимодействия.

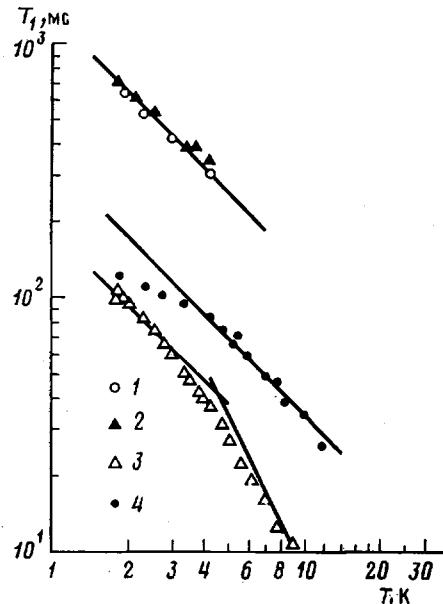


Рис. 2. Температурная зависимость времени электронной спин-решеточной релаксации  $T_1$  для исходного образца ПН (1) и его фракций ПН-640 (2), ПН-1010 (3) и ПН-1300 (4)

Пакетная упаковка макромолекул в таких областях создает благоприятные условия для межмолекулярного  $\pi$ -электронного взаимодействия. Это взаимодействие способствует образованию межмолекулярных  $\pi$ -комплексных ассоциатов и, таким образом, влияет на спектр колебаний полимерной решетки, что в конечном итоге отражается как на характере температурной зависимости скорости процессов релаксации, так и на абсолютной величине  $T_1^{-1}$ .

Переход от самой низкомолекулярной фракции ПН-640 к ПН-1010, по данным эксперимента, сопровождается увеличением на порядок скорости спин-решеточной релаксации (при температуре жидкого гелия), а также появлением участка квадратичной зависимости  $T_1^{-1}(T)$  (рис. 2, кривая 3).

Температура перехода с линейного на квадратичный участок зависимости  $T_1^{-1}(T)$  для ПН-1010 лежит в области температур  $\leq 4,2 \text{ K}$ , что, согласно выводам работ [1, 2], возможно лишь для линейных одномерных макромолекул.

В работах [4, 5] Берлинным на основе анализа экспериментальных данных было показано, что в полисопряженных системах, содержащих ароматические ядра, наблюдаемое при росте цепи сопряжения уменьшение разности ( $I-A$ ) ( $I$  — потенциал ионизации,  $A$  — сродство к электрону) связано с образованием межмолекулярных  $\pi$ -комплексов, стабильность которых растет с ростом электронной поляризации и уменьшением ( $I-A$ ). При этом увеличивается межмолекулярное взаимодействие, существенно влияющее на скорость спин-решеточной релаксации, как при переходе

от ПН-640 к ПН-1010. Хотя, согласно [3], фракции близки между собой по характеру и плотности упаковки макромолекул, нельзя исключать возрастание межмолекулярного взаимодействия при увеличении  $\bar{M}_n$  фракции. Поэтому можно предположить, что более сильное в ПН-1010 по сравнению с ПН-640 межмолекулярное взаимодействие увеличивает «эффективный» размер областей сопряжения. Соседние молекулы олигомера в этом случае можно рассматривать как единую колебательную систему с возросшим числом низкочастотных акустических фононов, обменивающихся энергией с квантами электромагнитного излучения. Именно увеличением числа таких фононов, с нашей точки зрения, можно объяснить наблюдаемый экспериментально рост скорости спин-решеточной релаксации в ПН-1010 по сравнению с ПН-640.

При некоторой достаточно большой длине макромолекул возросшее межмолекулярное взаимодействие, по всей вероятности, может привести к появлению корреляции продольных смещений атомов различных макромолекул, что, согласно [1], ведет к увеличению времени  $T_1$ , а также к расширению температурного диапазона прямых процессов  $T_1^{-1} \sim T$ . С этими выводами качественно согласуются наблюдаемые нами экспериментально изменения температурной зависимости  $T_1^{-1}(T)$  при переходе от ПН-1010 к более высокомолекулярной фракции ПН-1300 (рис. 2). Ослабление зависимости  $T_1^{-1}(T)$  для ПН-1300 при температурах ниже 4,2 К может быть связано с протеканием в этом образце недостаточно изученных пока процессов кросс-релаксации.

Таким образом, полученные в работе экспериментальные данные свидетельствуют о принципиальном влиянии степени структурной упорядоченности, а также длины цепи сопряжения на характер процессов электронной спин-решеточной релаксации в олигомерах с сопряженными связями.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фаткуллин Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 816.
2. Курзин С. П., Тарасов Б. Г., Фаткуллин Н. Ф., Асеева Р. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 117.
3. Григоровская В. А., Басин В. Е., Любченко Л. С., Хакимова Д. К., Черепанова Е. С., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2590.
4. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 2, с. 276.
5. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 2429.

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

Поступила в редакцию  
28.VI.1984

УДК 541.64:536.7

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ ДИБУТИЛОВОГО ЭФИРА ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТА С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ

*Овчинников Е. Ю., Рабинович И. Б., Мосеева Е. М.,  
Кирьянов К. В.*

Дибутиловый эфир полипропиленгликольадипината (ППА) относится к низкомолекулярным полиэфирным пластификаторам ПВХ, которые применяют обычно в качестве вторичных ввиду их плохой совместимости (растворимости) с полимером. Однако имеются некоторые данные, указывающие на хорошую совместимость ППА с ПВХ [1, 2] и низкую критическую температуру  $T_{cr}$  их взаимного растворения [1–3].