

УДК 541.64:539.199

**ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ  
НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ДИНАМИКУ В ПОЛИМЕРАХ**

Коварский А. Л.

*Обзор*

Обсуждаются закономерности сегментальной динамики макромолекул и динамики низкомолекулярных частиц, полученные при объемном сжатии твердых полимеров.

Исследования закономерностей и механизма молекулярных движений представляют стабильно развивающуюся область физики полимеров. Интерес к этим исследованиям обусловлен сложностью и многообразием молекулярных движений в полимерах, с одной стороны, и их определяющей ролью в кинетике физических и химических процессов — с другой. Развитие экспериментальных работ в данной области идет по двум направлениям: применение методов, основанных на новых физических принципах, и проведение экспериментов при различных внешних воздействиях, изменяющих состояние системы и позволяющих получить дополнительную информацию. Одним из таких воздействий является гидростатическое давление, приводящее к объемному сжатию системы.

Влияние внешних факторов на частоты молекулярных движений в конденсированных средах учитывается активационной теорией Френкеля — Эйринга [1, 2] и моделью свободного объема [3]. Согласно активационной теории интенсивность молекулярных движений определяется двумя параметрами, зависящими от структуры и физических свойств среды, — энергией активации  $E^*$  и объемом активации  $V^*$ , имеющими смысл минимальных флуктуаций кинетической энергии и свободного объема, достаточных для перемещения или переориентации частицы. Первый параметр определяет величину температурного коэффициента частот движения, второй — барического коэффициента. Частота молекулярных движений  $v$  (коэффициент диффузии  $D$ ) связана с активационными параметрами и параметрами состояния соотношениями

$$\begin{aligned} v(D) &= v^0(D^0) \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{pV^*}{RT}\right) = \\ &= v^0(D^0) \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{V^*K\Delta V}{RTV_0}\right), \end{aligned} \quad (1)$$

где модуль объемного сжатия  $K = p \frac{V_0}{\Delta V}$ , изменение объема системы при

давлении  $p$   $\Delta V = V_0 - V_p$ ;  $v^0$ ,  $D^0$  — предэкспоненциальные множители. По температурным зависимостям  $v$  определяют энергию активации при постоянном давлении  $E_p^* = -R(\partial \ln v / \partial T^{-1})_p$ , а по барическим зависимостям — объем активации  $V^* = -RT(\partial \ln v / \partial p)_T$ . Изменяя в эксперименте оба параметра  $T$  и  $p$ , получают энергию активации при постоянном объеме, связанную с  $E_p^*$  соотношением

$$E_p^* = E_v^* + p_t V^* \quad (2)$$

Здесь  $p_t = T(\partial p / \partial T)_v$  — термическое давление, равное  $\alpha K$ , где  $\alpha$  — коэф-

фициент термического расширения. Первое слагаемое представляет собой потенциальный барьер движения, второе – работу образования активационного объема.

В рамках модели свободного объема частота молекулярных движений определяется вероятностью образования активационного объема, которая зависит только от изменений свободного объема системы  $V$ , независимо от причин, вызывающих это изменение, – температуры или внешнего давления

$$v(D) = v^0(D^0) \exp(-V^*/V_f) \quad (3)$$

Определить все активационные параметры и проверить выполнимость уравнений (1)–(3) возможно лишь, располагая экспериментальными данными, полученными при изменении  $T$  и  $p$ .

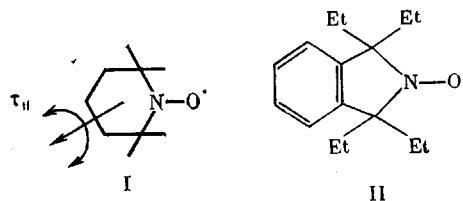
Исследования молекулярной динамики в полимерах обычно проводятся при давлениях до 500 МПа (5 кбар, 5000 атм). Поскольку сжимаемость полимеров  $\beta = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial V}{\partial p} = 1/K$  лежит в интервале  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  МПа<sup>-1</sup> [4],

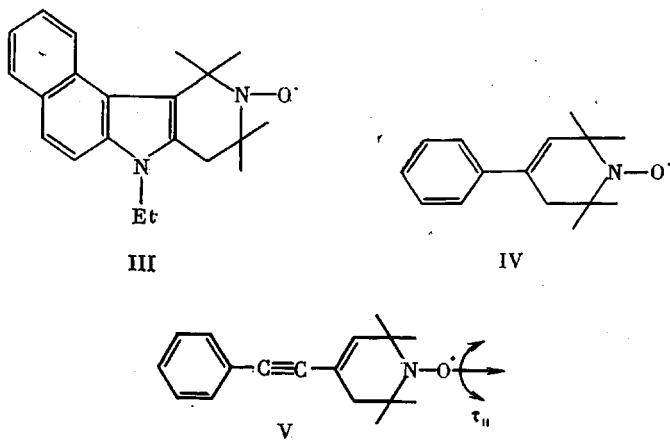
работа, совершаемая давлением  $p\Delta V$ , не превышает 1 кДж/моль и, следовательно, изменение внутренней энергии системы много меньше энергии химических связей. Уменьшение объема полимеров в этом диапазоне давлений составляет <10% и осуществляется за счет уменьшения свободного объема. Таким образом, внешние давления позволяют выяснить роль свободного объема в молекулярной динамике.

Первые исследования в данной области были выполнены Кобеко и Шишкиным [5, 6]. Снимая барические зависимости ионной электропроводности органических стекол, авторы обнаружили, что изменение объема системы с температурой приводит к значительно более резкому изменению удельного сопротивления  $\rho$ , чем такое же изменение  $V$ , вызванное давлением. Кроме того, было установлено, что энергия активации при постоянном объеме не намного меньше, чем  $E^*$  при  $p=\text{const}$ . Эти опыты позволили авторам опровергнуть представления о том, что объем системы является единственным параметром, определяющим подвижность частиц. Исследования молекулярной динамики полимеров при высоких давлениях начались с 60-х годов и долгое время велись только методом диэлектрической релаксации. Позднее стали использоваться методы ЯМР и ЭПР, а в последние годы появились работы, выполненные новыми методами – термостимулированной деполяризации и фотонной корреляционной спектроскопии. Обобщение результатов в этой области, полученных за 25 лет ее развития, и является целью настоящего обзора.

#### ДИНАМИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЧАСТИЦ

Тепловое движение введенных в полимер низкомолекулярных частиц (НМЧ) складывается из вращательной (ориентационной) и поступательной (трансляционной) составляющих. Для определения частот вращательного движения используются различные физические методы (диэлектрической релаксации, ЯМР, ЭПР); все имеющиеся в литературе данные по влиянию высокого давления на вращательную динамику частиц в твердых полимерах получены с помощью ЭПР-спектроскопии спиновых зондов [7–11]. В качестве зондов использовался широкий набор различающихся размерами и формой парамагнитных частиц – стабильных нитроксильных радикалов, являющихся удобными модельными соединениями для анализа закономерностей вращательной динамики. Структурные формулы радикалов, для которых были получены обсуждаемые в обзоре данные, приведены ниже.





Интенсивность вращательных движений зондов характеризуется временем корреляции  $\tau$ , имеющим смысл периода поворота частиц на угол  $\sim 1$  рад, частотой вращения  $v = 1/\tau$  или коэффициентом вращательной диффузии  $D_v = (6\tau)^{-1}$ .

Результаты по влиянию высоких давлений на коэффициенты поступательной диффузии  $D_v$  получены для спиновых зондов [11], линейных и циклических углеводородов [12–14], красителей [15–19], а также при исследовании ионной электропроводности [5, 6, 20, 21].

Ниже представлен анализ общих закономерностей и активационных параметров вращательной и поступательной динамики НМЧ в полимерах, а также применимости основных уравнений, использующихся для описания барических зависимостей.

**Общие закономерности.** Объемное сжатие полимеров приводит к уменьшению флуктуационного свободного объема и сопровождается снижением интенсивности вращательных и поступательных движений введенных в них НМЧ. Таким образом, величина объема активации всегда положительна, что согласуется с предсказанием активационной теории. Другое ее следствие — линейность зависимостей  $\ln(\tau D)$  от  $p$  часто не выполняется: с увеличением давления происходит отклонение от линейного закона (рис. 1). Сопоставление этих зависимостей с кривыми сжимаемости показывает, что отклонения от линейности обусловлены изменением с давлением сжимаемости полимера, т. е. коэффициента пропорциональности между объемом и приложенным давлением [10]. Экспериментальные значения  $V^*$  оказываются зависящими от давления, причем отношение объема активации при  $p \rightarrow 0$  к его величине при данном давлении равно отношению соответствующих значений коэффициентов сжимаемости и не зависит от вида молекулярного движения (вращение, трансляция). Зависимости  $\ln(\tau, D)$  от изменения объема полимера линейны (рис. 2) и, следовательно, при всестороннем сжатии объем системы является основным параметром состояния, определяющим молекулярную подвижность. Показано [10], что нелинейные барические зависимости хорошо описываются уравнением (1), если в него введена поправка, учитывающая изменение сжимаемости с давлением

$$v = v' \exp \left( - \frac{p V^* K_0 / K}{RT} \right), \quad (4)$$

где  $K_0$  — значение объемного модуля  $K$  при  $p \rightarrow 0$ . Из уравнений (1) и (4) следует, что зависимость частот молекулярного движения от объема для систем с изменяющимся модулем выражается соотношением

$$v = v' \exp \left( - \frac{V^* K_0 \Delta V / V_0}{RT} \right)$$

Тесная связь экспериментальных значений  $V^*$  и  $K$  (или  $\beta$ ) проявляется также в их симбатном изменении с температурой. Как следует из рис. 3, выполняется единая линейная зависимость  $V^*$  для вращения спи-

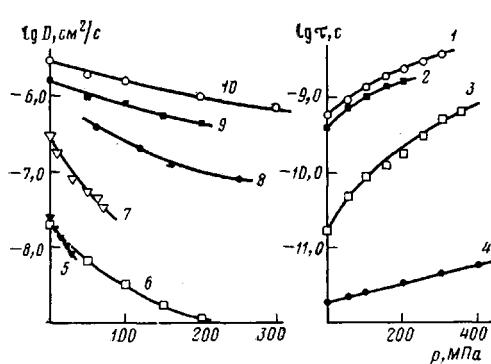


Рис. 1

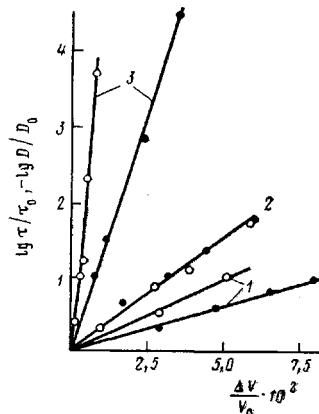


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости времен корреляции вращения (1–4) и коэффициентов поступательной диффузии (5–10) НМЧ от давления. 1–4 – вращение зонда I в ПИБ при 326 К (1), в ПЭ при 293 К (2), в ПДМС при 297 К (3) [10], молекул пиридина в пиридине при 297 К (4) [22]; 5–10 – поступательная диффузия бензола в ПЭ при 293 К (5) [12], зонда I в ПЭ при 293 К (6) [11], *n*-нитроанилина в ПЭТФ при 393 К (7) [15], гексана в НК при 293 К (8) [14], *n*-аминоазобензола в Найлоне 6 при 353 К (9) [16], молекул пиридина в пиридине при 303 К (10) [22]

Рис. 2. Зависимости времен корреляции вращения зонда I в ПЭ (1) и его коэффициентов диффузии в ПЭ (2) [11], а также времен релаксации  $\alpha$ -процесса в ПВХ [20] от относительного изменения удельного объема с давлением и температурой (3);  $\tau_0$ ,  $V_0$  – значения  $\tau$  и  $V$  при  $p=0$  и температурах 343 (1), 293 (2) и 376 К (3). Темные точки – давление, светлые – температура

новых зондов в различных полимерах от коэффициента сжимаемости при изменении температуры и давления. Чтобы оценить возможную величину температурных изменений экспериментальных значений  $V^*$ , определяющих меру их эффективности, рассмотрим кратко сведения о сжимаемости полимеров [4]. Значения  $\beta$  лежат в интервале  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  МПа и зависят от физического состояния полимера, давления и температуры. В области стеклообразного состояния температурный коэффициент сжимаемости незначителен и уменьшается с увеличением давления. Наиболее резкой зависимостью  $\beta$  от  $p$  и  $T$  характеризуются полимеры в высокоэластическом состоянии. В диапазоне от  $T_c$  до  $T_c+100^\circ$  в большинстве полимеров  $\beta$  возрастает в  $\sim 2$  раза. Таким образом, максимальные различия в значениях  $V^*$ , связанные с температурным изменением  $\beta$  в высокоэластической области могут достигать 100%. Различия в коэффициентах сжимаемости для разных полимеров в пределах одного физического состояния невелики. Например, для большинства каучуков значения  $\beta$  при одинаковой температуре различаются не более, чем на 20%. Чтобы избежать ошибок при анализе результатов, полученных для разных полимерных систем, следует использовать значения  $V^*$ , полученные при температуре стеклования или температурах, равноудаленных от  $T_c$ , или сопоставлять отношения  $V^*/\beta$ .

Как следует из рис. 3, экспериментальные данные для бутадиенового каучука с высоким содержанием полярных нитрильных групп выпадают из общей зависимости  $V^*$  от  $\beta$ . При одинаковом значении коэффициента сжимаемости объем активации вращения частиц в данном полимере выше на  $\sim 70\%$ . Эти результаты показывают, что объемы активации зависят от энергии межмолекулярного взаимодействия полимер – низкомолекулярная частица. Отметим, что нитроксильные радикалы являются полярными частицами с дипольным моментом 3,14  $D$ .

Рассмотрим теперь, как зависят объемы активации от размера, формы НМЧ, вида движения и свойств матрицы.

**Объемы активации.** Значения  $V^*$  для вращения спиновых зондов в полимерах составляют 20–70  $\text{см}^3/\text{моль}$  (табл. 1) и превосходят объемы активации вращения молекул в жидкостях (7–15  $\text{см}^3/\text{моль}$ ). С увеличением ван-дер-ваальсового объема частиц  $V_w$  объемы активации их вращения возрастают (рис. 4), причем отношение  $V^*/V_w$  для вращения ча-

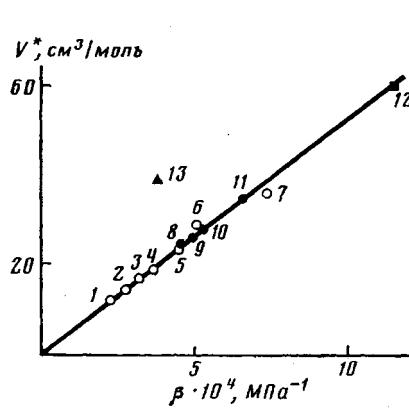


Рис. 3

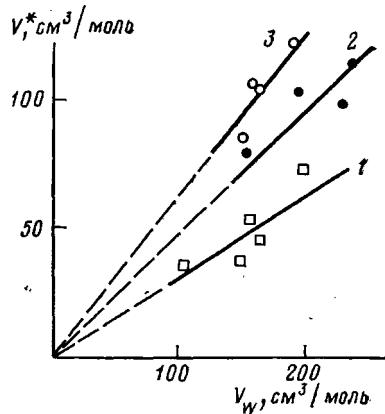


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $V^*$  вращения зонда I от изменения коэффициента сжимаемости с давлением и температурой в ПЭ (1–7), ПИБ (8–11), ПДМС (12) и в СКН-26 (13). 1 – 200 МПа, 293 К; 2 – 150 МПа, 293 К; 3 – 100 МПа, 293 К; 4 – 50 МПа, 293 К; 5 – 0,1 МПа, 293 К; 6 – 0,1 МПа, 323 К; 7 – 0,1 МПа, 343 К; 8 – 100 МПа, 326 К; 9 – 75 МПа, 326 К; 10 – 50 МПа, 326 К; 11 – 0,1 МПа, 326 К; 12, 13 – 0,1 МПа, 297 К

Рис. 4. Зависимость объемов активации вращения зондов I–V в ПЭ при 343 К (1) [9, 11] и диффузии азокрасителей (2) и красителей антрахинонового ряда (3) в ПЭТФ при 403 К [19] от объема молекулы

стич разного размера в одном и том же полимере остается практически постоянным. Для вращения зондов в аморфных областях ПЭ эта величина составляет  $0,3 \pm 0,08$ . Для различных полимеров  $V^*/V_W$  изменяется в интервале 0,2–0,5 (для жидкостей 0,15–0,2). Таким образом, минимальный флуктуационный объем, достаточный для переориентации, в 2–5 раз меньше собственного объема частиц, и, следовательно, их вращательное движение управляемо мелкомасштабной динамикой кинетических элементов макромолекул.

Таблица 1

Объемы активации вращения низкомолекулярных частиц в полимерах и жидкостях \*

Матрица	Частица	$T, K$	$V_B^*,$ $cm^3/mol$	$V_B^*/V_W$	Литература
ПДМС	Зонд I	297	60	0,57	[10]
ПИБ	»	326	35	0,33	[10]
НК	»	293	23	0,22	[9]
	»	343	33	0,32	[9]
	Зонд V	293	28	0,17	[9]
	»	343	48	0,28	[9]
СКН-26	Зонд I	293	39	0,38	[9]
	»	343	53	0,52	[9]
	Зонд IV	293	51	0,35	[9]
	»	343	72	0,49	[9]
ПЭ	Зонд I	293	23	0,22	[9, 11]
	»	343	36	0,35	[9, 11]
	Зонд II	343	55	0,35	[9, 11]
	Зонд III	343	73	0,37	[9, 11]
	Зонд IV	343	37	0,25	[9, 11]
	Зонд V	343	46	0,28	[9, 11]
Пиридин	Пиридин	303	7,5	0,14	[22]
Фторбензол	Фторбензол	303	8,7	0,14	[22]
Толуол	Толуол	303	10,4	0,15	[22]
Нитробензол	Нитробензол	303	14,3	0,19	[22]

\* Здесь и в табл. 2 для случаев, когда зависимости  $\lg \tau = f(p)$  нелинейны, даны значения  $V^*$  при  $p \rightarrow 0$ ; ван-дер-ваальсовы объемы  $V_W$  рассчитаны методом групповых вкладов [23].

Более высокие значения  $V^*$  и  $V_n^*/V_w$  наблюдаются в двух случаях: для системы с относительно высоким коэффициентом сжимаемости (ПДМС) и полярного полимера (СКН). Различие причин высоких значений  $V^*$  в этих полимерах становится очевидным при сопоставлении отношений объемов активации к сжимаемости. Для вращения зонда I в полярном каучуке  $V^*/\beta = 1 \cdot 10^5 \text{ см}^3 \cdot \text{МПа}/\text{моль}$ , что примерно вдвое больше этого соотношения в ПДМС. Различия обусловлены более сильными межмолекулярными взаимодействиями полярных частиц с полярным полимером.

Представленные в табл. 1 значения активационных объемов определены без учета анизотропии тензора вращательной диффузии. Анизотропия вращения определяется асимметрией формы частиц, а также анизотропией межмолекулярного потенциала. Тензор вращательной диффузии нитроксильных радикалов аксиален и анизотропия их вращения характеризуется отношением двух времен корреляции:  $\tau_{\perp}/\tau_{\parallel}$ , где  $\tau_{\parallel}$  — время корреляции вращения вокруг большой оси эллипсоида вращения,  $\tau_{\perp}$  — вокруг двух ортогональных осей (их направление указано на структурных формулах радикалов). Отношение  $\tau_{\perp}/\tau_{\parallel}$  составляет для зонда I в ПЭ 1,7, а для радикала III 4,1 [9] и резко возрастает с давлением. Вращение вокруг малых осей эллипсоида требует большего объема активации, чем вокруг большой оси. Так, для радикала III  $\tau_{\perp}=36$ , а  $\tau_{\parallel}=10 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

Объемы активации поступательной диффузии частиц в 1,5–2,5 раза больше, чем вращательной, как в полимерах, так и в жидкостях (табл. 2). Так, отношение  $V_n^*/V_w^*$  для зонда I в ПЭ равно 2,4; для молекул пиридина в пиридине – 1,7. Значения  $V^*$  диффузии молекул в жидкостях близки к объемам активации их вязкого течения [22].

Зависимость объемов активации от размера и строения диффундирующей молекулы изучена в работах [12, 15, 19]. Анализ этих данных позволяет сделать вывод, что для диффузии разветвленных и циклических углеводородов требуется больший объем активации, чем для нормальных с тем же числом углеродных атомов. Результаты исследования диффузии двух групп красителей — производных антрахинона и азопроизводных [19], показывают, что объем активации возрастает с увеличением размера диффундирующих частиц (рис. 4). Отношение  $V_n^*/V_w$  для красителей антрахинонового ряда составляет ~0,7, а среднее значение  $V_n^*/V_w$  для азопроизводных ниже (0,5–0,6). Различия величин  $V_n^*/V_w$  для этих двух групп красителей объясняются, по-видимому, различиями в форме их молекул. Асимметрия формы, т. е. отношение продольного и поперечного сечения молекул азопроизводных больше, чем производных антрахинона, и для их перемещения требуются меньшие флуктуации

Таблица 2

Объемы активации поступательной диффузии частиц в полимерах и жидкостях

Матрица	Частица	$T, \text{ К}$	$V_n^*, \text{ см}^3/\text{моль}$	$V_n^*/V_w$	Литература
ПЭ	Зонд I	293	56	0,52	[11]
	Зонд II	343	110	0,7	[11]
	Зонд III	343	110	0,56	[11]
	н-Гексан	293	47	0,68	[12]
	н-Октан	293	54	0,6	[12]
	н-Декан	293	47	0,47	[12]
	3-Метилпентан	293	64	0,89	[12]
	Неогексан	293	70	0,94	[12]
	Гексен-2	293	79	1,25	[12]
	Циклогексан	293	116	2,0	[12]
НК	Бензол	293	84	1,9	[12]
	н-Гексан	293	146	2,1	[14]
	Дихлордифторметан	298	20,9	0,46	[13]
	н-Нитроанилин	367	93	0,96	[15]
	Пиридин	293	12,9	0,23	[22]
ПДМС	Фторбензол	293	13,3	0,22	[22]
ПЭТФ	Циклогексан	303	24,2	0,41	[24]
Пиридин					
Фторбензол					
Циклогексан					

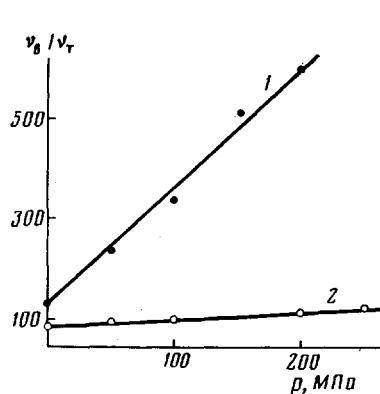


Рис. 5

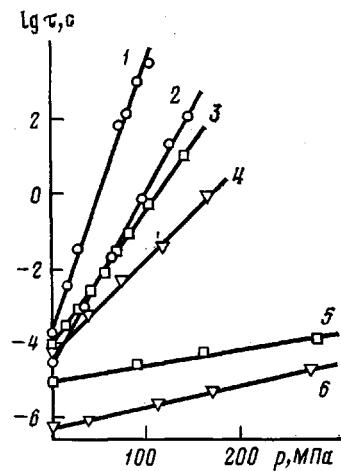


Рис. 6

Рис. 5. Изменение с давлением отношения частот вращательного и поступательного движения зонда I в ПЭ (1) [11] и молекул пиридина в пиридине (2) [22]

Рис. 6. Барические зависимости времен релаксации  $\alpha$ -процессов в ПЭТФ при 356 К (1), ПВХ при 376 К (2), ПС при 419 К (3), ПМА при 308 К (4) и  $\beta$ -процессов в ПВХ при 295 К (5), в ПЭТФ при 295 К по данным методов ДР (1, 2, 5, 6) [20] и ФКС (3, 4) [48, 52]

свободного объема (при условии, что перескоки совершаются преимущественно по направлению большой оси эллипсоида).

Отношение объемов активации поступательной диффузии различных НМЧ к их собственному объему лежат в интервале 0,5–2,0 и в большинстве случаев незначительно отличаются от единицы. Таким образом, отношение  $V^*/V_w$  для поступательной диффузии в среднем в 2–3 раза больше, чем для вращательной. Это означает, что для вращения частиц требуются меньшие флуктуации свободного объема. Если для поступательного движения необходимы флуктуации, сравнимые с размером движущейся частицы ( $V^* \approx V_w$ ), то для вращения достаточно флуктуаций с радиусом, равным  $((V^*/V_w)R)^{1/2}$ . Так, акт перескока зонда I в ПЭ требует смещения одного из окружающих кинетических элементов цепи на расстояние  $\sim 10$  Å (диаметр зонда), а для переориентации достаточно смещения на расстояние 6–7 Å. Указанные различия невелики, однако они приводят к существенной разнице частот вращательного и трансляционного движения, в особенности при высоких давлениях. На рис. 5 представлена барическая зависимость отношения частот обоих видов движения частиц в полимере и в жидкости. Величина  $v_{\text{в}}/v_{\text{п}}$  показывает, сколько раз частица успевает изменить ориентацию за время перемещения на расстояние, равное ее диаметру (для зонда I  $\sim 10$  Å). Как видно из рис. 5, вращение частиц происходит намного быстрее, чем трансляция, и за время оседлой жизни частица успевает многократно изменить свою ориентацию. Внешнее давление приводит к незначительному увеличению  $v_{\text{п}}/v_{\text{в}}$  в жидкости ( $(\partial(v_{\text{п}}/v_{\text{в}})/\partial p) = 0,13 \text{ МПа}^{-1}$ ), однако в полимере вызывает существенно более резкие изменения данной величины ( $(\partial(v_{\text{п}}/v_{\text{в}})/\partial p) = -2,3 \text{ МПа}^{-1}$ ). Эти результаты имеют важное значение для кинетики химических реакций в полимерах: они позволяют, например, предсказать величину клеточного эффекта радикальных реакций.

При исследовании барических зависимостей удельного сопротивления показано, что объемы активации движения ионов, составляющие в высокоЭластическом состоянии полимеров 100–200 см<sup>3</sup>/моль, резко уменьшаются при переходе в область стеклообразного состояния (24–55 см<sup>3</sup>/моль) [20, 21]. Это связано, по-видимому, с уменьшением коэффициента сжимаемости, вызванным стеклованием. Отметим, что аналогичные изменения  $V^*$  наблюдаются для  $\beta$ -релаксационных процессов в полимерах.

Итак, результаты анализа активационных объемов показывают, что их величина определяется видом молекулярного движения (вращение, трансляция), размерами и формой частиц, энергией межмолекулярного взаимодействия и сжимаемостью полимерной матрицы. Важно отметить, что значения  $V^*$  для обоих видов движения по порядку величины близки к объемам активации  $\beta$ -релаксационных процессов в полимерах (10–40 см<sup>3</sup>/моль) и, следовательно, движения НМЧ управляются мелкомасштабной динамикой макромолекул.

**Энергетика молекулярных движений.** Согласно уравнению (2), энергия активации молекулярных движений, измеряемая при постоянном давлении, складывается из энергии образования флюктуационной дырки с объемом  $V^*$  и кинетической энергии, необходимой для преодоления потенциального барьера при перемещении или переориентации частицы. Вклад барьера движения в общую величину энергии активации характеризуется отношением  $E_V^*/E_p^*$ . Величина  $E_V^*$  может быть определена экспериментально по температурным зависимостям частот движения, полученным в изохорических условиях, а также рассчитана по уравнению (2) с использованием экспериментальных значений  $E_p^*$ ,  $\alpha$  и  $K$ . С учетом ошибок при определении  $V^*$  и  $E_p^*$ , значения  $E_V^*$ , полученные двумя способами, как правило, согласуются (табл. 3).

Анализ данных, представленных в табл. 3, свидетельствует о том, что для обоих видов движения выполняется условие  $E_p^* > E_V^*$ . Для поступательной диффузии частиц в полимерах величина  $E_V^*/E_p^*$  изменяется в широком интервале (0,1–0,7). Для диффузии циклических соединений (зонды, циклогексан, бензол) вклад потенциального барьера составляет 0,1–0,4 и существенно меньше, чем для линейных углеводородов (0,5–0,7). Это означает, что диффузия циклических соединений в полимерах лимитируется образованием свободного объема. Большие значения объемов активации движения таких соединений (табл. 1) подтверждают данный вывод. В диффузии линейных углеводородов большую роль играет энергия, необходимая для преодоления потенциального барьера. Повидимому, перемещение таких частиц из-за асимметрии их формы осуществляется преимущественно по направлению большой оси и требует сравнительно небольших флюктуаций свободного объема; вклад потенциального барьера в общую энергетику движения возрастает.

Значения  $E_V^*/E_p^*$  вращательной динамики частиц в полимерах имеются только для циклических молекул спиновых зондов и составляют 0,3–0,4. Таким образом, в энергетику вращения дают вклад оба фактора — барьер и энергия образования  $V^*$ , причем второй фактор является преобладающим. Важно отметить, что предэкспоненциальные множители  $v^0$  в уравнении Аррениуса, полученные при постоянном объеме, имеют нормальную величину, близкую к частоте свободного вращения классического ротора ( $10^{12}$ – $10^{13}$  Гц). Это существенно меньше, чем значения  $v^0$ , определенные при  $p=\text{const}$  и имеющие в полимерах аномально высокие значения ( $10^{15}$ – $10^{16}$  Гц) [7].

Таблица 3

Энергии активации (кДж/моль) вращения и трансляции НМЧ в ПЭ [9, 11, 12]

Частица	$E_V^*$				Частица	$E_V^*$				
	$E_p^*$	$E_V^*$		$E_V^*/E_p^*$		$E_p^*$	$E_V^*$		$E_V^*/E_p^*$	
		расчет	эксперимент				расчет	эксперимент		
вращение										
Зонд I	38	12	—	0,32	н-Гексан	65	44	—	0,68	
Зонд II	40	13	13	0,33	н-Октан	64	38	—	0,6	
Зонд IV	35	12	16	0,34	н-Декан	66	46	—	0,7	
Зонд V	35	14	12	0,4	Циклогексан	61	10	—	0,17	
					Бензол	65	28	—	0,38	
					Зонд II	57	11	4	0,07	

С увеличением давления  $E_v^*$  слабо изменяется, а  $E_p^*$  уменьшается довольно резко. Так, для вращения зонда I  $E_p^*$  изменяется с 42 до 29,8 кДж/моль при увеличении давления до 200 МПа в бутадиен-нитрильном каучуке с 44,9 до 25,2 кДж/моль [9]. Эти эффекты противоречат теории Френкеля – Эйринга, согласно которой энергия образования дырки увеличивается с давлением. Уменьшение  $E_p^*$  объясняется, вероятно, существованием связи между этой величиной и коэффициентом термического расширения полимера  $\alpha$ . Анализ показывает, что отношение  $E_p^*/\alpha$  практически не зависит от давления в диапазоне 0,1–200 МПа и для вращения зонда I в ПЭ составляет  $1,5 \cdot 10^5$  кДж/моль·град. Интересно отметить, что аналогичные зависимости  $E_p^*$  от  $p$  и  $\alpha$  наблюдаются при исследовании кинетики радикальных реакций, управляемых молекулярной динамикой [25].

Как показывают приведенные выше результаты, анализ данных в рамках активационной теории позволяет получить богатую информацию о механизме движения частиц в полимерах. Модель свободного объема реже используется для анализа результатов, полученных при высоких давлениях. Причина состоит в том, что при объемном сжатии наиболее четко проявляется несоответствие требований этой модели с экспериментальными данными – частоты движения во многих случаях оказываются зависящими не только от объема системы, но и от температуры при  $V=\text{const}$ , поскольку  $E_v^* \neq 0$ . Общим критерием применимости модели свободного объема является условие  $E_v^* \ll E_p^*$ . Если оно соблюдается, частоты молекулярных движений будут определяться только объемом системы независимо от того, каким внешним воздействием вызывается его изменение – давлением или температурой. Такая ситуация наблюдается для диффузии спиновых зондов ( $E_v^*/E_p^* \approx 0,1$ ). В тех случаях, когда данное условие не выполняется (диффузия линейных углеводородов, вращение зондов, сегментальные движения), изменение объема с температурой вызывает более резкое изменение частот молекулярных движений, чем такое же изменение  $V$ , вызванное давлением (рис. 2). Использование в этих случаях уравнений модели свободного объема, как правило, приводит к завышенным значениям  $V^*$  и  $V_f$  [13, 14].

### СЕГМЕНТАЛЬНАЯ ДИНАМИКА ПОЛИМЕРОВ

Особенностью полимерных систем является многообразие релаксационных процессов, обусловленных движением кинетических единиц различного масштаба. К основным релаксационным процессам в аморфных полимерах (и аморфных областях кристаллических полимеров) относятся  $\beta$ -релаксация, четко наблюдающаяся, как правило, при  $T < T_c$ , и  $\alpha$ -релаксация в области  $T_c$ . С повышением температуры частоты обоих процессов сближаются, и в области высокоэластического состояния наблюдается единый релаксационный процесс ( $\alpha\beta$ -процесс) [26]. Современные представления о механизме этих процессов будут рассмотрены ниже.

Экспериментальные данные по влиянию высоких давлений на частоты  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксационных процессов получены методами дизэлектрической релаксации (ДР) [20, 21, 27–43], ЯМР [44–46], фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) [47–52] и термостимулированной деполяризации (ТСД) [53–55]. Мелкомасштабные процессы ( $\gamma$ ,  $\delta$  и т. п.), наблюдающиеся при  $T \ll T_c$ , в условиях высоких давлений не исследовали.

Объемное сжатие полимеров сопровождается увеличением температуры стеклования и временем релаксации молекулярных движений. Для большинства полимерных систем сдвиг температуры стеклования от давления  $\partial T_s / \partial p$  составляет  $0,2 \pm 0,1$  град/МПа [4]. В отличие от барических зависимостей  $\lg t$  и  $\lg D$  для движения низкомолекулярных частиц, которые во многих случаях нелинейны зависимости времени релаксации  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов от  $p$  являются, как правило, линейными (рис. 6) и хорошо описываются уравнением (1). Различия обусловлены, по-видимому, тем, что зависимость сжимаемости от давления в области высокоэластического состояния полимеров, к которой относятся данные по динамике низкомолекулярных частиц, значительно более резкая, чем в области  $T \ll T_c$ , где ис-

Таблица 4

## Активационные параметры релаксационных процессов в полимерах

Полимер	Релаксационный процесс	Метод	T, K	V*, см <sup>3</sup> /моль	E <sub>p</sub> <sup>*</sup> , кДж/моль	Литература
ПММА	$\alpha\beta$	ДР	400	53	—	[21]
	$\alpha$	ТСД	390–430	398	355	[55]
	$\beta$	ДР	310–385	21	88	[21]
ПЭМА	$\alpha\beta$	ДР	$\geq 400$	63	24	[21]
	$\beta$	ДР	300–400	22	24	[21]
ПБМА	$\alpha\beta$	ДР	345–370	44	114	[21]
	$\alpha$	ДР	310–325	105	314	[21]
	$\beta$	ДР	310–325	12	114	[21]
ПМА	$\alpha$	ФКС	298–343	204–115	—	[52]
ПЭА	$\alpha$	ФКС	289,5	110	200	[47]
ПВХ	$\alpha$	ДР	376	321	525	[20]
	$\alpha$	ТСД	350–380	342	422	[55]
ПХТФЭ	$\beta$	ДР	295	25	63	[20]
	$\alpha$	ТСД	320–360	162	205	[55]
	$\beta$	ДР	355	31	71	[20]
ПЭТФ (аморфный)	$\alpha$	ДР	356	518	830	[20]
	$\beta$	ДР	295	35	63	[20]
ПЭТФ (кристаллический)	$\alpha^*$	ДР	385	150	370	[20]
ПВА	$\alpha$	ДР	360	139	294	[20]
	$\alpha$	ТСД	300–340	186	182	[55]
ПС	$\alpha$	ФКС	419	318	—	[48]
Найлон 6	$\alpha^*$	ТСД	310–340	93	150	[55]
ПУ	$\alpha^*$	ДР	326	87,4–175	324–295	[43]
ППО	$\alpha$	ДР	313	156	42–140	[32]
НК	( $\alpha\beta$ )	ЯМР	273–323	30	28,5	[44]
ПБ	( $\alpha\beta$ )	ЯМР	223–273	21	20	[44]
ПИБ	( $\alpha\beta$ )	ЯМР	323–373	20	25	[44]

\* В аморфных областях.

следуются  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессы. Важно отметить, однако, что для всех видов молекулярного движения зависимости  $\lg t$  от объема полимера линейны (рис. 2), и основным параметром состояния, определяющим частоты молекулярных движений при всестороннем сжатии, является объем системы.

Показано, что спектры времен релаксации  $F(\tau)$   $\beta$ -процессов уширяются с увеличением давления [23, 40]. Для  $\alpha$ -процесса ширина  $F(\tau)$  либо не зависит от  $p$  [23], либо слабо увеличивается с давлением [55].

Объемы активации релаксационных процессов, рассчитанные по данным различных физических методов, согласуются (табл. 4). Значения  $V^*$  для  $\alpha$ -релаксации составляют 100–500 см<sup>3</sup>/моль и в среднем на порядок больше объемов активации  $\beta$ -процессов (12–40 см<sup>3</sup>/моль). Примерно такую же величину имеет отношение энергий активации двух релаксационных процессов. Эти данные свидетельствуют о существенных различиях в масштабах молекулярных движений, обусловливающих  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессы. Корреляция между объемом и энергией активации выражается эмпирическим уравнением [56]  $V^* = k\beta E^*$ , где  $\beta$  – изотермический коэффициент сжимаемости,  $k$  – численный коэффициент. Величину  $k$  принимают обычно равной четырем, что приводит к завышенным значениям объемов активации. Например, рассчитанное значение  $V^*$  для  $\alpha$ -процесса в ПММА составляет 1427 см<sup>3</sup>/моль, тогда как  $V_{\alpha}^* = 398$  см<sup>3</sup>/моль. Для  $\beta$ -процесса в полихлортифтотилене (ПХТФЭ)  $V_{\beta}^* = 63$ , а  $V_{\alpha}^* = 31$  см<sup>3</sup>/моль. Анализ показывает, что  $V_{\beta}^*/V_{\alpha}^*$  в большинстве случаев составляет 2–4, и, следовательно, значение  $k$  необходимо принимать равным 1–2.

Объемы активации  $\beta$ -процессов и вращательных движений спиновых зондов в полимерах близки (табл. 1). Это указывает на то, что размеры  $\beta$ -релаксаторов соизмеримы с размерами зондов. Используя соотношение

Рис. 7. Температурная зависимость активационных параметров  $E^*$  (1) и  $V^*$  (2)  $\alpha$ -процесса в полихлорэтилене [41]

Рис. 8. Распределения по объемам активации  $\alpha$ -релаксации в ПММА (1), ПВА (2) и  $\beta$ -релаксации в ПММА (3)

Рис. 9. Зависимость отношения зарядов, выделившихся при деполяризации при  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессах в ПХТФЭ (1), ПВХ (2), ПЭТФ (3) и ПММА (4), от отношения объемов активации [62]

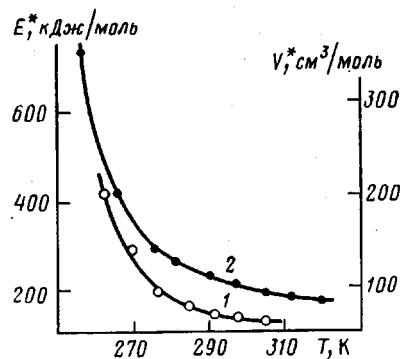


Рис. 7

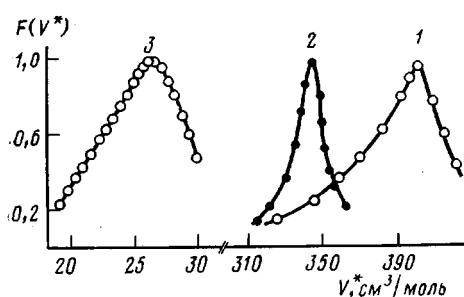


Рис. 8

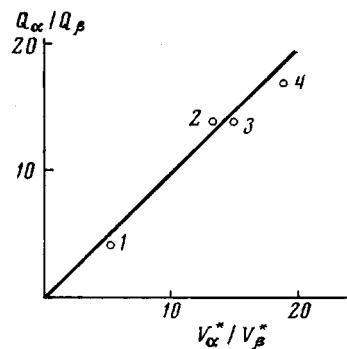


Рис. 9

между объемом активации вращения зондов и их собственным объемом  $V^*/V_w \approx 0,3$ , можно рассчитать объемы  $\beta$ -релаксаторов. Ниже сопоставлены рассчитанные таким образом объемы кинетических единиц  $V_{ke}$  с ван-дер-ваальсовым объемом мономерных звеньев.

Полимер	ПВХ	ПХТФЭ	ПММА	ПЭТФ
$V_w$ , см <sup>3</sup> /моль	28,63	32,95	56,10	94,18
$V_\beta^*$ , см <sup>3</sup> /моль	25	35	21	31
$V_{ke}$ , см <sup>3</sup> /моль	83	116	70	103

Как следует из этих данных, кинетический элемент, обуславливающий  $\beta$ -релаксацию в полимерах, включает 1–4 звена.

Температурные зависимости объемов активации  $\beta$ -процессов и движения низкомолекулярных частиц имеют общий характер: с повышением температуры  $V^*$  возрастает пропорционально увеличению сжимаемости [36]. Связь объема активации с коэффициентом сжимаемости подтверждается также тем, что при увеличении давления выше остатковывающего в метакриловых полимерах наблюдалось резкое уменьшение  $V_\beta^*$  [21]. Эти результаты показывают, что, как и для движения низкомолекулярных частиц, величина объема активации зависит от сжимаемости системы.

Для  $\alpha$ -релаксации наблюдается обратная зависимость: объемы активации уменьшаются с температурой [41]. Так же изменяется энергия активации (рис. 7). Уменьшение с температурой активационных параметров  $\alpha$ -процесса свидетельствует о сложном, неэлементарном характере процессов, лежащих в его основе.

В области высоких температур значения  $V^*$  и  $E^*$   $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов сближаются и наблюдается единый  $\alpha\beta$ -релаксационный процесс. Из табл. 3 следует, что объемы активации этого процесса существенно ближе к значениям  $V_\beta^*$ , чем к  $V_\alpha^*$ .

Интересно отметить следующую особенность: при использовании высокочастотных методов, таких как импульсный ЯМР, значения  $V^*$  (определяются по сдвигу от давления минимума на температурной зави-

симости  $T_1$ ) оказывается существенно ниже, чем объемы активации  $\alpha$ -релаксации по данным низкочастотных методов (табл. 4). По-видимому, получаемые в этом случае данные относятся к объединенному  $\alpha\beta$ -процессу, характеризуемому меньшим значением  $V^*$ , чем индивидуальный  $\alpha$ -процесс.

В работе [55] получены функции распределения по объемам активации релаксационных процессов для ряда полимеров на основании данных метода термостимулированной деполяризации. Распределения  $F(V^*)$  имеют колоколообразную форму (рис. 8). Аморфные полимеры (ПММА, ПВХ, ПВА) характеризуются близкими к симметричным функциям распределения; в кристаллических полимерах (ПХТФЭ, Найлон 6) эти распределения асимметричны. Ширина распределений (на  $1/e$  части высоты) для  $\alpha$ -процессов составляет  $\sim 20\%$  от наиболее вероятного значения  $V^*$ . Относительная ширина  $F(V^*)$  для  $\beta$ -процессов больше и равна  $\sim 50\%$ . Существование распределений по объемам активации может быть результатом распределений по трем параметрам: размерам кинетических элементов, амплитудам их вращательного движения и коэффициентам сжимаемости. Все три фактора являются в свою очередь следствием структурно-динамической неоднородности полимерных стекол.

Как отмечалось ранее, энергия активации молекулярного движения при постоянном объеме системы складывается из энергии образования активационного объема и энергии, необходимой для преодоления потенциального барьера или  $E_v^*$  (уравнение (2)). В табл. 5 представлены значения  $E_v^*/E_p^*$ , характеризующие вклад потенциального барьера в энергетику  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксационных процессов в полимерах. Значения  $E_p^*$  приведены в табл. 4. Видно, что  $E_v^*/E_p^*$  для  $\beta$ -релаксационных процессов составляет  $0,83-0,88$ , а для  $\alpha$ -процесса  $\approx 0,7$ . Меньшие значения  $E_v^*/E_p^*$ , относящиеся, по-видимому, к объединенному  $\alpha\beta$ -процессу, получены методом ЯМР для каучуков ( $0,5-0,66$ ). Таким образом, потенциальный барьер играет большую роль в обоих релаксационных процессах, чем в вращательной динамике НМЧ, характеризующейся более низким значением  $E_v^*/E_p^*$  ( $0,2-0,4$ ). Вклад энергии образования свободного объема в энергетику  $\beta$ - и  $\alpha$ -процессов незначителен. Именно по этой причине изменение объема с температурой приводит к более резкому изменению частот релаксационных процессов, чем такое же изменение  $V$ , вызванное сжатием полимера (рис. 2). Очевидно, что условие применимости модели свободного объема ( $E_v^* \ll E_p^*$ ) для сегментальных движений не выполняется. Следствием этого является завышенные значения  $V^*$ , рассчитанные по уравнению (3) [46].

Теперь рассмотрим, какую информацию о механизме релаксационных процессов дают результаты, полученные при объемном сжатии. Следует отметить, что механизмы релаксации в настоящее время активно обсуждаются и пересматриваются [25, 57-61]. Господствовавшая долгое время точка зрения о различном масштабе кинетических элементов, участвующих в  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессах (дипольно-сегментальные и дипольно-радикальные процессы) не подтвердилась экспериментальными данными, полученными в последние годы. Установлено, что существование этих процессов является общим свойством аморфных веществ как полимеров, так

Таблица 5

Отношение  $E_v^*/E_p^*$  для релаксационных процессов в полимерах \*

Полимер	Процесс	Метод	$E_v^*/E_p^*$	Литература	Полимер	Процесс	Метод	$E_v^*/E_p^*$	Литература
ПЭТФ	$\beta$	ДР	0,86	[33]	НК	$(\alpha\beta)$	ЯМР	0,53	[44]
ПВХ	$\beta$	ДР	0,88	[38]	ПБ	$(\alpha\beta)$	ЯМР	0,5	[44]
ПХЭ	$\beta$	ДР	0,83-0,85	[41]	ПИБ	$(\alpha\beta)$	ЯМР	0,66	[44]
	$\alpha$	ДР	0,7-0,73	[41]					

\*  $E_v^*$  рассчитано по соотношению (3).

и жидкостей, в том числе состоящих из жестких, не имеющих внутренних вращений молекул [61]. Анализ зависимостей энергии активации  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов от числа звеньев в цепи ПС и полиметилстирола (ПМС) также показывает, что в обоих процессах участвует одна и та же кинетическая единица [58].

Таким образом, резкое различие частот и активационных параметров двух процессов скорее всего не связано с различием в размерах релаксаторов. Вероятная причина указанных особенностей состоит в том, что  $\alpha$ -релаксация представляет собой процесс согласованных, кооперативных движений небольших кинетических элементов цепи. Этот процесс ограничен температурным интервалом, в котором кооперативные взаимодействия велики, и, возможно, что он локализован в областях с более плотной упаковкой [59]. Повышение температуры ведет к разрушению кооперативных блоков и вырождению  $\alpha$ -процесса. В области стеклообразного состояния малая величина свободного объема в полимере допускает лишь малоамплитудные вращательные движения сегментов ( $\beta$ -процесс). Эти представления хорошо согласуются с тем, что объемы активации меняются в следующем ряду:  $V_{\alpha}^* > V_{\alpha\beta}^* \geq V_{\beta}^*$ . Аналогичная последовательность соблюдается для энергий активации данных процессов.

Важный для развития этих представлений результат был получен методом термостимулированной деполяризации [62]. Оказалось, что отношение зарядов, выделившихся в  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессах при тепловом разрушении поляризации, созданной в полимере постоянным электрическим полем, совпадает с отношением объемов активации этих процессов (рис. 9). Явления, лежащие в основе указанной зависимости, состоят в следующем. Вращательное движение диполей при  $T < T_c$ , как отмечалось выше, не может обеспечиваться крупными флуктуациями свободного объема и ограничено небольшим значением предельного угла поворота. Это малоамплитудное вращательное движение характеризуется небольшой величиной активационных параметров  $V^*$  и  $E^*$ . Выход вектора дипольного момента за предельный угол связан с преодолением высокого потенциального барьера и маловероятен. Очевидно, что такие малоамплитудные движения могут привести к разрушению лишь части созданной в полимере поляризации. При повышении температуры в области  $T_c$  начинаются интенсивные процессы структурной перестройки и реализуются условия, в которых становятся возможны повороты диполей на большие углы. Крупноамплитудные вращения вызывают полное разрушение остаточной поляризации и требуют больших величин  $V^*$  и  $E^*$ .

Таким образом, как объемы активации, так и выделившиеся заряды зависят от одного и того же параметра — амплитуды вращательных сегментальных движений. Эта взаимосвязь и лежит в основе зависимости, представленной на рис. 9. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние полимеров связан с размораживанием крупноамплитудных кооперативных вращательных движений сегментов макромолекул.

Автор благодарит Г. Л. Слонимского и А. Л. Бучаченко за обсуждение работы и полезные замечания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
2. Глестон С., Лейблер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
3. Cohen M. H., Turnbull D. J. Chem. Phys. 1959, v. 31, № 5, p. 1164.
4. Айнбандер С. Б., Тюнина Э. Л., Цирule К. И. Свойства полимеров в различных напряженных состояниях. М.: Химия, 1981. 232 с.
5. Кобеко П. П., Шишков Н. И. Журн. техн. физики, 1947, № 17, с. 27.
6. Кобеко П. П. Аморфные вещества. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1952. 432 с.
7. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
8. Вассерман А. М., Дадали А. А., Коварский А. Л., Кожухарь А. Ю., Иржак В. И. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 1, с. 130.
9. Dadali A. A., Wasserman A. M., Buchachenko A. L., Irzhak V. I. Europ. Polymer J., 1981, v. 17, № 5, p. 525.

10. Коварский А. Л., Алиев И. И. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2293.
11. Барашкова И. И., Даудали А. А., Алиев И. И., Жорин В. А., Коварский А. М., Васильев А. М., Бучаченко А. Л. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 840.
12. McCall D. W., Slichter W. P. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 8, p. 1861.
13. Assink R. A. J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 2, p. 227.
14. Чалых А. Е. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1975. 437 с.
15. Ito T., Seta J., Urukawa H., Fujita Sh. Sen-i Gakkaishi, 1981, v. 37, № 3, p. T-103, T-119.
16. Seta J., Ito T. Sen-i Gakkaishi, 1982, v. 38, p. T-178, T-214; 1983, v. 39, p. T-342.
17. Seta J., Kitaguchi T., Ito T. Sen-i Gakkaishi, 1984, v. 40, p. T-86.
18. Seta J., Takeno M., Ito T. Sen-i Gakkaishi, 1984, v. 40, p. T-221.
19. Ito T., Seta J., Urakawa H., Fujita S. In: 28 Macromolec. Symp. IUPAK. Amherst, 1982, p. 721.
20. Saito S., Sasabe H., Nakajima T., Yada K. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 7.
21. Sasabe H., Saito S. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 8, p. 1401.
22. Assink R., De Zwaan, J. Jonas. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, № 10, p. 4975.
23. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. Л. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 8, с. 494.
24. Гайсин Н. К., Ибдигулин З. Ш., Самигуллин Ф. М. Журн. физ. химии, 1985, т. 59, № 11, с. 2703.
25. Коварский А. Л., Алиев И. И. Хим. физика, 1985, т. 4, № 7, с. 966.
26. Williams G. Advances Polymer Sci., 1979, v. 33, p. 60.
27. Koppelman J., Geillessen J. Z. Electrochem. 1961, v. 65, p. 689.
28. Koppelman J., Geillessen J. Kolloid-Z. und Z. Polymere, 1961, v. 175, № 1, p. 97.
29. O'Reilly J. J. Polymer Sci., 1962, v. 57, № 165, p. 429.
30. Williams G. Trans. Faraday Soc. 1964, v. 60, № 9, p. 1548.
31. Williams G. Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, № 9, p. 1556.
32. Williams G. Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, № 8, p. 1564.
33. Williams G. Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, № 5, p. 1321.
34. Williams G. Trans. Faraday Soc. 1966, v. 62, № 6, p. 2091.
35. Williams G., Edwards D. A. Trans. Faraday Soc. 1966, v. 62, № 5, p. 1329.
36. Sasabe H. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 12, p. 2413.
37. Williams G., Watts D. C. Trans. Faraday Soc. 1971, v. 67, № 7, p. 2793.
38. Williams G., Watts D. C. Trans. Faraday Soc. 1971, v. 67, № 9, p. 1971.
39. Williams G. J. Chem. Soc. Faraday Symp. 1972, № 6, p. 44.
40. Sasabe H. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1973, v. 11, № 12, p. 2413.
41. Naoki M., Nose T. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975, v. 13, № 9, p. 1743, 1747, 1893.
42. Файнштейн Е. Б., Игонин Л. А., Лущейкин Г. А., Емельянова Л. Н. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 580.
43. Pae K. D., Quesad D. L. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983, v. 21, № 7, p. 1197.
44. Anderson J. E., Davis D. D., Slichter W. P. Macromolecules, 1969, v. 2, № 2, p. 166.
45. Liu N.-I., Jonas J. J. Magn. Reson., 1975, v. 18, № 4, p. 444.
46. Geissler E. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 7, p. 1301.
47. Fytas G., Meier G., Dorfmüller Th., Patkowski A. Macromolecules, 1982, v. 15, № 1.
48. Patterson G. D., Stevens J. R., Carroll P. J. J. Chem. Phys., 1982, v. 77, № 2, p. 622.
49. Fytas G., Meier G., Patkowski A., Dorfmüller Th. Colloid and Polymer Sci., 1982, v. 260, № 10, p. 949.
50. Chrysosomallis G., Drickamer H. G. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 67, № 2/3, p. 381.
51. Nakafuku C., Takemura T. Memoirs of the Faculty of Enging Kyushu Univ., 1974, v. 34, № 1, p. 11.
52. Fytas G., Patkowski A., Meier G., Dorfmüller Th. J. Chem. Phys., 1984, v. 80, № 5.
53. Ai B., Destruel P., Giam H. T., Loussier R. Phys. Rev. Letters, 1975, v. 34, № 2.
54. Sharma J. K. N., Jain K. K. High Temp. -High. Press., 1982, v. 14, № 3, p. 293.
55. Kovarskii A. L., Mansimov S. A., Bouchachenko A. L. Polymer, 1986, v. 27, № 8.
56. Eby R. K. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 12, p. 2785.
57. Bershtein V. A., Egorov V. M., Emelyanov I. A., Stepanov V. A. Polymer Bull., 1983, v. 9, № 1-3, p. 98.
58. Берштейн В. А., Егоров В. М., Степанов В. А. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, № 3.
59. Берштейн В. А., Емельянов Ю. А., Степанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 11, с. 2272.
60. Moscicki J. K., Williams G., Aharoni S. M. Polymer, 1981, v. 22, № 10, p. 1361.
61. Johari G. P., Goldstein M. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, № 6, p. 2372.
62. Коварский А. Л., Мансимов С. А., Бучаченко А. Л. Докл. АН СССР, 1986, т. 291, № 6.

Институт химической физики  
АН СССР

#### INFLUENCE OF HYDROSTATIC PRESSURE ON MOLECULAR DYNAMICS OF POLYMERS

Kovarskii A. L.

#### S u m m a r y

The regularities of segmental dynamics of macromolecules and dynamics of low-molecular particles in conditions of volume compression of solid polymers are discussed.