

ной зависимости относительной вязкости

$$[\eta] = \frac{\partial \ln \eta_{\text{отн}}}{\partial c} \quad (8)$$

Экспериментальная кривая  $\ln \eta_{\text{отн}} - c$  для  $M$ -мера ( $M=3,5 \cdot 10^6$ ) приведена на рис. 2; угол наклона касательной 1 при  $c \rightarrow 0$  соответствует  $[\eta]_M^0$ , а касательная 2 — асимптотике на линии перегиба. Соответствующие значения  $[\eta]_M / [\eta]_M^0$  в зависимости от  $[\eta]_M^0 c$  представлены на рис. 1 в виде треугольников; видно, что все точки с достаточной степенью точности ложатся на одну и ту же экспериментальную кривую.

Таким образом, по мере загущения раствора как  $P$ -мером, так и самим  $M$ -мером, происходит постепенное поджатие клубков и до очень больших степеней заполнения объема ( $[\eta] c \approx 10$ ) макромолекулы сохраняют свою гидродинамическую индивидуальность. Однако при  $[\eta] c > 10$  наблюдается либо расслоение раствора ( $M \gg P$ ), либо реализация зацеплений между макромолекулами и сильный рост  $\ln \eta$  с увеличением  $c$  (рис. 2).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бирштейн Т. М., Скворцов А. М., Сарiban А. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 24, № 1, с. 63.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964. 719 с.
3. Daoud D., De Gennes P. G. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979, v. 17, № 11, p. 1971.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
3.II.1986

УДК 541.64:539.194

### ОСОБЕННОСТИ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЧАСТИЦ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРА

Алиев И. И., Коварский А. Л.

Вращательная подвижность низкомолекулярных частиц (НМЧ) играет важную роль в кинетике химических реакций в полимерах [1]. Богатая информация об особенностях и механизме движения НМЧ получена методом ЭПР-спектроскопии спиновых зондов [2]. Однако остается неясным вопрос о том, как изменяется характер вращательных молекулярных движений при переходе полимера в стеклообразное состояние, т. е. область, наиболее доступную для исследования кинетики радикальных превращений. Для решения этой задачи в настоящей работе использовали метод спинового зонда в сочетании с техникой высоких давлений, позволяющей изменять в эксперименте не только температуру, но и объем системы. Показано, что варьирование всех параметров состояния ( $p$ ,  $V$  и  $T$ ) позволяет существенно расширить информацию о механизме молекулярных движений [3].

В качестве объекта исследования использовали промышленный ПВА марки С-26, полученный лаковой полимеризацией. Спиновой зонд 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил вводили в спиртовой раствор полимера до концентрации  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  моль/л. Вакуумную сушку образцов проводили при 353 К в течение 30—50 ч.

Спектры ЭПР регистрировали в диапазоне температур 293–373 К и давлений до 400 МПа на спектрометре X-диапазона, оборудованном камерой высокого давления с резонатором из лейкосапфира [4]. Гидростатическое давление в камере создавалось жидкостным компрессором. Передающей давление жидкостью служило трансформаторное масло. Образцы помещали в резонатор в запаянных полизтиленовых ампулах, предотвращающих контакт образца с маслом. Температуру поддерживали с точностью  $\pm 1^\circ$ , а давление – 5 МПа.

Времена корреляции вращения зонда ( $\tau$ ) в интервале  $5 \cdot 10^{-11} < \tau < 3 \cdot 10^{-9}$  определяли с ошибкой  $\sim 10\%$  по соотношению

$$\tau = 6,6 \cdot 10^{-10} \Delta H_{+1} \left( \sqrt{\frac{I_{+1}}{I_{-1}}} - 1 \right),$$

где  $I_{+1}$  и  $I_{-1}$  – интенсивности крайних линий спектра,  $\Delta H_{+1}$  – ширина низкочастотной линии.

Для расчета  $\tau$  в области  $\tau > 3 \cdot 10^{-9}$  с использовали параметр

$$\kappa = \frac{H_{+1}(\tau) - H_{+1}(\tau \rightarrow 0)}{H_{+1}(\tau \rightarrow \infty) - H_{+1}(\tau \rightarrow 0)}$$

Здесь  $H_{+1}(\tau)$ ,  $H_{+1}(\tau \rightarrow 0)$  и  $H_{+1}(\tau \rightarrow \infty)$  – положение максимума низкочастотной линии в спектре при времени корреляции  $\tau$ , предельном быстром ( $\tau \rightarrow 0$ ) и предельно медленном ( $\tau \rightarrow \infty$ ) вращении зонда.

Теоретическая зависимость  $\kappa = f(\tau)$  приведена в работе [2]. Ошибка в определении  $\tau$  по этой методике составляла 20%.

Изменения объема ПВА под давлением рассчитывали по  $pVT$ -диаграмме, приведенной в работе [5], и уравнению Тейта

$$\Delta V/V_0 = 0,1046 \lg(1+p/B),$$

где  $B = 2,324 \cdot 10^3 \cdot \exp(-3,666 \cdot 10^{-3} \cdot T)$  при  $T > T_c$  и  $B = 2,533 \cdot 10^3 \cdot \exp(-2,375 \cdot 10^{-3} \cdot T)$  при  $T < T_c$ .

Зависимость  $\lg \tau = f(1/T)$  для вращения зонда в ПВА при нормальном давлении, как и в других полимерах [2], состоит из двух линейных участков с перегибом вблизи  $T_c = 308$  К. Эффективные энергии активации при постоянном давлении  $E_p$  составляют 10,5 кДж/моль ниже  $T_c$  и 33,6 кДж/моль при  $T > T_c$  (табл. 1). С повышением внешнего давления перегибы на аррениусовских зависимостях сдвигаются в область высоких температур. Определенные по этим перегибам значения  $T_c$  составляют  $313 \pm 5$  К при  $p = 0,1$  МПа,  $333 \pm 5$  К при  $p = 100$  МПа и  $353 \pm 5$  К при  $p = 200$  МПа. Зависимость  $\lg \tau = f(1/T)$ , полученная при  $p = 400$  МПа, не имеет перегибов во всем исследованном интервале температур, и следовательно,  $T_c$  лежит выше 373 К. Величина  $\partial T_c / \partial p$ , по нашим данным, составляет  $20 \pm 2$  град/МПа, что совпадает с результатами другими методами [6].

Таблица 1

Энергии активации вращения зонда в ПВА при постоянном давлении  
 $E_p^*$  и объеме  $E_V^*$

Интервал $T$	$E_p^*$	$E_V^*$	$E_V/E_p$
	$\pm 0,4$ кДж/моль		
$T < T_c$	10,5	7,6	0,72
$T > T_c$	33,6	16,0–19,3	0,47–0,58

Примечание. Величина  $E_p$  определена в интервале давлений 0,1–400 МПа,  $E_V$  – в интервале удельных объемов 0,78–0,84 см<sup>3</sup>/г.

Барические зависимости времен корреляции в координатах  $\lg \tau - p$  нелинейны (рис. 1, a). Отклонения от линейности этих зависимостей резко возрастают с увеличением температуры. Установлено [3, 7], что причиной этих отклонений является уменьшение с ростом давления коэффи-

циента сжимаемости  $\beta$ , являющегося коэффициентом пропорциональности между объемом системы и приложенным давлением.

Зависимости  $\lg \tau$  от относительного изменения объема ПВА при различных температурах приведены на рис. 1, б. В интервале температур 293–343 К они линейны; это позволяет сделать вывод о том, что объем является основным параметром, определяющим вращательную подвижность частиц при изотермическом сжатии полимера. Зависимости  $\lg \tau = f(\Delta V/V_0)$  в интервале 353–373 К состоят из двух линейных участков с перегибом. Отметим, что барические зависимости  $\lg \tau$  (рис. 1, а) в этой области температур также отличаются наибольшей кривизной. Указанные особенности связаны с тем, что при увеличении давления в этом темпера-

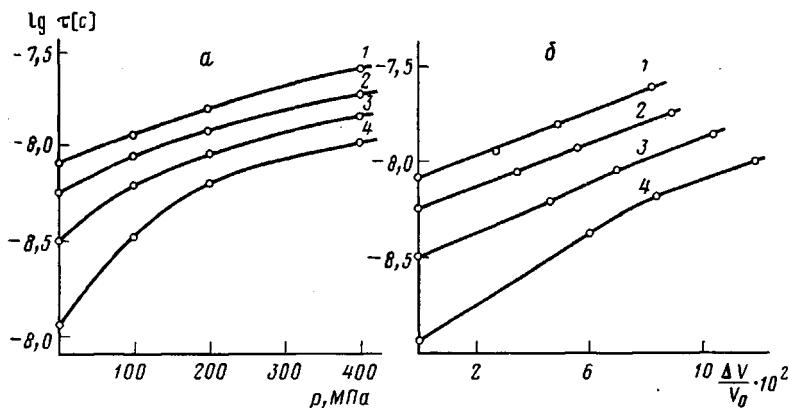


Рис. 1. Зависимости  $\lg \tau$  от  $p$  (а) и  $\lg \tau$  от  $\Delta V/V_0$  (б) для вращения зонда в ПВА при 293 (1), 313 (2), 343 (3) и 373 К (4)

турном интервале происходит переход из высокоэластического в стеклообразное состояние, сопровождающийся изменениями характера вращательных движений частиц.

Таблица 2

Температурная зависимость коэффициентов сжимаемости ПВА и объемов активации  $V^*$  вращательного движения зонда

$T, K$	$V^*, \text{см}^3/\text{моль}$	$\beta \cdot 10^4, \text{МПа}^{-1}$	$\frac{V^*}{\beta} \cdot 10^{-4}, \text{см}^3 \cdot \text{МПа}/\text{моль}$	$V^*/V_W$
293	8,5	2,47	3,4	0,083
303	8,9	2,59	3,4	0,087
313	10,3	3,23	3,2	0,1
333	18,1	3,94	4,6	0,18
343	25,3	4,60	5,5	0,25
353	28,2	5,00	5,6	0,28
363	28,9	5,11	5,6	0,28
373	30,5	5,42	5,6	0,3

Примечание. Величина  $\beta$  определена по данным работы [5] при  $p \rightarrow 0$ ;  $V_W = 102 \text{ см}^3/\text{моль}$  [2].

Чтобы установить причину данных изменений, проведем анализ активационных объемов вращения  $V^*$ . Значения  $V^*$  были рассчитаны из рис. 1, б по соотношению [3, 7]

$$\tau_p = \tau_0 \exp \left( \frac{V^*}{RT} \frac{\Delta V/V_0}{\beta_0} \right),$$

где  $\Delta V = V_0 - V_p$ ,  $\tau_0$ ,  $V_0$ ,  $\beta_0$  — значения  $\tau$ ,  $V$  и  $\beta$  при нормальном давлении ( $\Delta V/V_0=0$ ), а  $\tau_p$  и  $V_p$  — значения  $\tau$  и  $V$  при давлении  $p$ .

Температурная зависимость объемов активации приведена на рис. 2. Видно, что существует резкий скачок  $V^*$  от 8–10 см<sup>3</sup>/моль при  $T < 313$  К до 25–30 см<sup>3</sup>/моль при  $T > 323$  К.

Известно, что экспериментальные значения  $V^*$  зависят от размера частиц, энергии межмолекулярного взаимодействия, амплитуды вращательного движения и коэффициента сжимаемости среды [3, 7, 8]. Очевидно, что в данном случае (одна и та же система полимер — частица) изменения объемов активации могут быть связаны только с двумя последними факторами.

Сопоставим полученные значения  $V^*$  с коэффициентом сжимаемости ПВА (табл. 2). При понижении температуры ниже  $T_c$  значение  $\beta$  уменьшается в ~2 раза, тогда как  $V^*$  уменьшается более резко. Отношение  $V^*/\beta$  остается постоянным лишь в области температур выше и ниже  $T_c$ . В переходной области указанное отношение изменяется в ~1,7 раза.

Рис. 2. Зависимость объема активации от температуры

Эти данные показывают, что изменение сжимаемости при переходе через  $T_c$  не является единственной причиной резких изменений  $V^*$ . Основной причиной скачков  $V^*$  является изменение амплитуды вращательных движений частицы переходом от поворотов частицы на малые углы при  $T < T_c$  к более крупномасштабным вращениям выше  $T_c$ . Этот переход сопровождается резким увеличением активационных параметров  $V^*$  и  $E^*$ . Таким образом, при плавных изменениях времен корреляции движения частиц в области  $T_c$  наблюдаются скачки производных  $\partial\tau/\partial r$  и  $\partial\tau/\partial T$ .

Согласно активационной теории, общая энергия активации, измеренная при постоянном давлении  $E_p$ , складывается из барьера движения или энергии активации при постоянном объеме  $E_v$  и энергии образования флюктуационной дырки. Отношение  $E_v/E_p$ , характеризующее вклад барьера в общую энергию активации, представлено в табл. 1.

В высокоэластическом состоянии полимера величины обоих составляющих — барьера вращения и энергии образования дырки близки ( $E_v/E_p \approx 0,5$ ); при  $T < T_c$  вклад барьера возрастает ( $E_v/E_p = 0,72$ ). Эти данные подтверждают вывод о мелкомасштабном характере вращательного движения частиц ниже  $T_c$ , не требующего крупных флюктуаций свободного объема.

Кроме рассмотренных выше параметров представляет интерес также отношение объема активации к ван-дер-ваальсовому объему частицы  $V_w$ , так как оно используется для оценки размеров независимых кинетических единиц макромолекул по значениям  $V^*$  сегментального движения [3, 8]. Величина  $V^*/V_w$ , как правило, не зависит от размера частиц, свойств полимера и равна ~0,3. Такое же значение  $V^*/V_w$  получено в настоящей работе для вращения зонда в ПВА при высоких температурах (табл. 2). Ниже  $T_c$  это соотношение уменьшается до ~0,1.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты показывают, что в области  $T_c$  полимера происходит изменение амплитуды вращательного движения низкомолекулярных частиц, сопровождающееся скачком производных  $\partial\tau/\partial r$  и  $\partial\tau/\partial T$ .

Авторы благодарят А. Л. Бучаченко за полезное обсуждение работы.

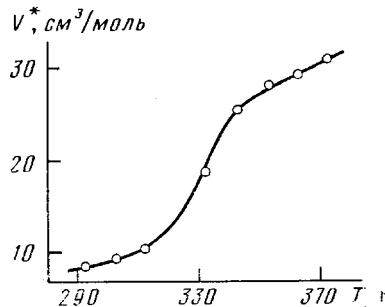


Рис. 2. Зависимость объема активации от температуры

## ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 360 с.
2. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
3. Коварский А. Л. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 7, с. 1347.
4. Kozhukhar A. Ya., Lukin S. N., Tsinsadze G. A., Shapovalov V. A. Cryogenics, 1976, № 2, p. 441.
5. McKinney J., Goldstein M. J. Res. Nat. Bur. Standards A, 1974, v. 78, p. 331.
6. Parry E. J., Tabor D. J. Mater. Sci., 1973, v. 8, p. 1510.
7. Коварский А. Л., Алиев И. И. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2293.
8. Коварский А. Л., Мансимов С. А. Докл. АН СССР, 1986, т. 291, № 6.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
4.II.1986

УДК 541.64:542.954

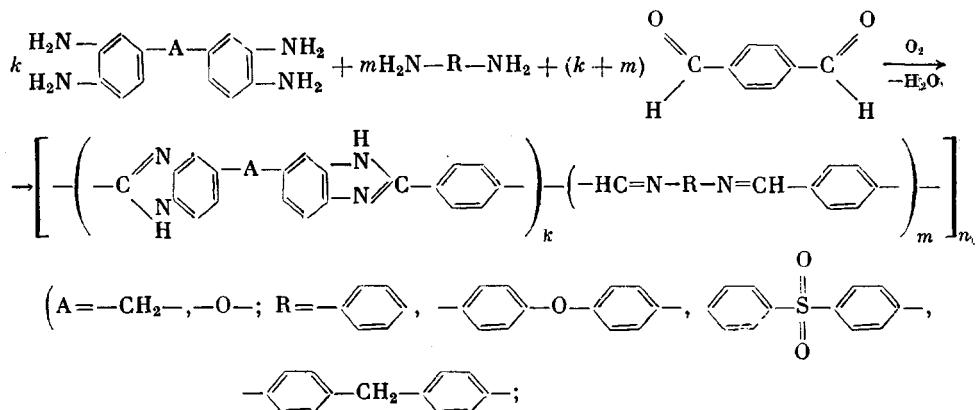
## СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛ-ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ

Мокаева К. З., Микитаев А. К., Мусаева Э. Б.

Известно, что полибензимидазолы представляют интерес как термостойкие полимеры, имеющие отличную гидролитическую устойчивость [1]. Полишиффовые основания привлекают внимание исследователей своими фото- и термопроводимостью, полупроводниковыми свойствами [2].

В настоящей работе была сделана попытка получить сополибензимидазол-шиффовые основания. Представляло интерес выяснить, как влияет соотношение звеньев бензимидазол: азометин на некоторые свойства сополимера.

Ранее сообщали о получении полибензимидазолов конденсацией тетрааминов с диальдегидами в среде аprotонного диполярного растворителя [3]. Нами изучена возможность замены некоторого количества тетрамина в этой реакции на диамин. В результате реакции образуются статистические сополибензимидазол-шиффовые основания



$k=0,5-0,9$ ;  $m=0,5-0,1$ ;  $k$  и  $m$  — мольные доли,  $n$  — степень поликонденсации).

Синтез проводили при мольном соотношении тетрамин:диамин:альдегид=(0,9-0,5):(0,1-0,5):1 в течение 7 ч при  $110^\circ$ . Сополибензимидазол-шиффовые основания получены с высокими выходами (98-99%);