

лизации ФПК, для различных концентраций КБ. Видно, что она полностью воспроизводит кинетическую кривую: максимум на кривой соответствует концентрации инициатора 1 мас.%. Сначала с увеличением концентрации ФИ растет общее число радикалов, инициирующих полимеризацию, при этом в образующихся сшитых микрогетерогенных полимерных частицах возможно их замуровывание, в результате происходит уменьшение константы скорости обрыва и соответственно увеличение скорости фотополимеризации. Дальнейшее повышение концентрации ФИ уменьшает скорость процесса, что связано с возрастанием роли реакций обрыва макрорадикалов внутри сетки на первичных инициирующих радикалах.

Список литературы

1. Kitayama Shini // SME Techn. Pap. 1985. Р. 423.
2. Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С. Физ.-хим. основы синтеза и переработки полимеров: Межвуз. сб. Горький, 1986. С. 316.
3. Zimmerman John M., Bishop Timothy E. Pat. 4798852 USA // РЖХим. 1989. № 19. 19У601.
4. Гудзера С. С., Карнаух А. П., Григоренко П. П. Тез. докл. Всесоюз. конф. «Радикальная полимеризация». Горький, 1989. С. 98.
5. Hutchison J., Ledwith A. // Polymer. 1973. V. 14. № 9. Р. 405.
6. Матюшова В. Г. Дис. ... д-ра хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1988. 316 с.
7. Верлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М., 1968.

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

Поступила в редакцию
19.03.91

УДК 541.64:539.199

© 1992 г. Г. М. Бартенев, В. В. Тулинова, Г. Д. Даниленко

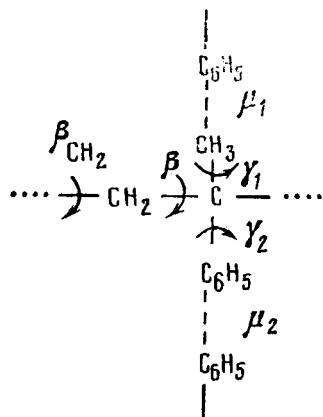
РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИ- α -МЕТИЛСТИРОЛЕ

Методами механической и структурной релаксации в поли- α -метилстироле в интервале температур $-150\dots+250^\circ$ обнаружено десять релаксационных переходов. Выяснена их природа и структурное происхождение, получены численные значения энергий активации U_i и предэкспоненциального коэффициента B_i в уравнении Больцмана – Аррениуса, необходимые для прогнозирования релаксационных свойств полимера. Ряд релаксационных переходов наблюдается как в поли- α -метилстироле, так и в ПС и бутадиен-метилстирольном сополимере.

Релаксационные явления в поли- α -метилстироле (ПМС) фактически не исследованы. В полистироле, отличающемся от ПМС отсутствием боковой группы $\alpha\text{-CH}_3$, релаксационные переходы исследованы довольно подробно [1–6]. Эти результаты обобщены в работе [6].

Ниже представлено повторяющееся звено полимерных молекул ПМС.

Из химической структуры звена можно предсказать различные формы молекулярной подвижности в полимере и соответствующие релаксационные процессы. К ним следует отнести β_{CH_2} -релаксацию (вращение групп CH_2 около оси полимерной цепи), β -релаксацию (вращение громоздкой группы $\text{CH}_3\text{---C---C}_6\text{H}_5$ около оси полимерной цепи), γ_1 - и γ_2 -релаксации – вращение α -метильной группы и фенильной боковой группы около осей, нормальных к оси цепи, а также μ_1 - и μ_2 -релаксационные процессы, свя-



Схема

занные с распадом физических узлов, образованных сцеплением групп CH_3 и C_6H_5 , и групп C_6H_5 и C_6H_5 соседних полимерных цепей. Часть боковых групп свободны от зацеплений и участвуют во вращательных движениях при переходе через температуру γ_1 - и γ_2 -переходов. Другая часть боковых групп образует физические узлы молекулярной сетки и не может участвовать во вращательных движениях до температур распада физических узлов — температур μ_1 - и μ_2 -переходов.

В работе исследовали ПМС с характеристической вязкостью $[\eta] = 0,129$ и молекулярной массой $M = 1,85 \cdot 10^4$. Полимер представлял собой аморфный материал с температурой стеклования (стандартной) $T_c = 156^\circ$.

Релаксационные переходы изучали методами механической (динамической) и структурной (теплоемкость) релаксации в температурном интервале $-150 \dots +200^\circ$. Спектр внутреннего трения (рис. 1) получали на горизонтальном крутильном маятнике (образец полимера исследовали на упругой молибденовой подложке, механические потери которой были ничтожно малы во всем диапазоне температур). Температурную зависимость теплоемкости (рис. 2) получали при скорости сканирования температуры (при нагревании) $3,27$ град/мин ($5,5 \cdot 10^{-2}$ град/с).

Результаты измерений показывают, что в ПМС имеется 10 релаксационных переходов. Во-первых, как и в ПС [6], в области стеклования наблюдаются два α -перехода (α и α_1), связанных с сегментальной подвижностью, а также соответствующие им два β -перехода (β и β_1). Расщепление α - и β -переходов наблюдали у многих полимеров [1, 3, 7, 8]. Причины расщепления переходов заключается в том, что одни и те же кинетические единицы находятся в двух структурных состояниях, т. е. аморфная фаза полимера имеет два структурных компонента (две субподсистемы), один из которых более упорядочен, а другой менее. Это, например, могут быть аморфные микрообласти с примерно параллельной или складчатой укладкой цепей или участки цепей, имеющих различную микроструктуру.

В процессах α -релаксации кинетической единицей является сегмент, который характеризуется для гибкоцепных полимеров [8–10] предэкспоненциальным коэффициентом $B_i = 5 \cdot 10^{-12}$ с в уравнении Больцмана – Аррениуса для времени релаксации $\tau_i = B_i \exp(U_i/kT)$. Процессы α и α_1 , таким образом, имеют одно и то же значение B_i , но различные энергии активации U_i (таблица). Кинетическая единица для β - и β_1 -релаксаций видна из обозначений на схеме. Для β -процессов принято считать $B_i = (1,6 - 2) \cdot 10^{-13}$ с. Среди мелкомасштабных низкотемпературных переходов можно выделить β_{CH_2} -релаксацию, характерную для всех полимеров, имеющих в главных цепях метиленовую группу CH_2 [11]. Этот переход

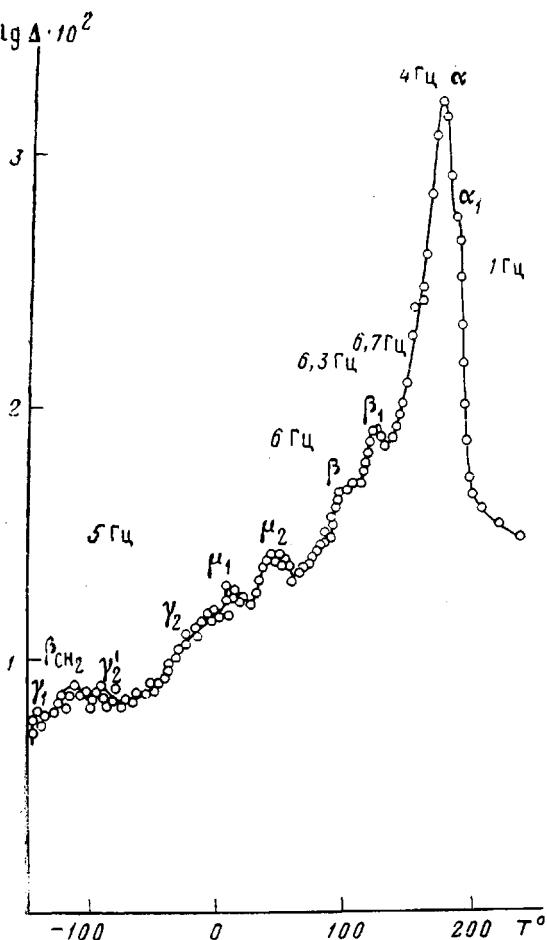


Рис. 1. Спектр внутреннего трения ПМС, полученный на горизонтальном крутильном маятнике при различных частотах

при $\nu=1$ Гц наблюдается в области температур $-120 \dots -140^\circ$ [11, 12] и имеет $B_i=1,6 \cdot 10^{-13}$ с. На рис. 1 γ_{CH_2} -переход при $\nu=5$ Гц несколько смешен и наблюдается при -116° . Ниже его при -140° есть более быстрый γ_1 -переход, связанный с вращением метильной группой CH_3 , а выше его γ_2 - и γ_3 -переходы, связанные с вращением фенильной группой C_6H_5 . Очевидно, что два последующих максимума μ_1 и μ_2 следует отнести к распаду физических узлов μ_1 - и μ_2 -типа (схема).

Согласно релаксационной спектрометрии [9–12], зависимость между температурой перехода и частотой выражается уравнением

$$T_i = U_i / 2,3k \lg \frac{c_i}{2\pi\nu B_i} \quad (1)$$

Если известен коэффициент B_i для данного релаксационного перехода, то по известной температуре перехода T_i и частоте ν из спектра внутреннего трения (рис. 1) по уравнению (1) можно найти энергию активации U_i . Если B_i неизвестен, то U_i и B_i можно рассчитать, если известны T_i при двух частотах.

На рис. 2 приведены данные для теплоемкости C_p при скорости нагревания $5,5 \cdot 10^{-2}$ град/с. Удельную теплоемкость рассчитывали на единицу

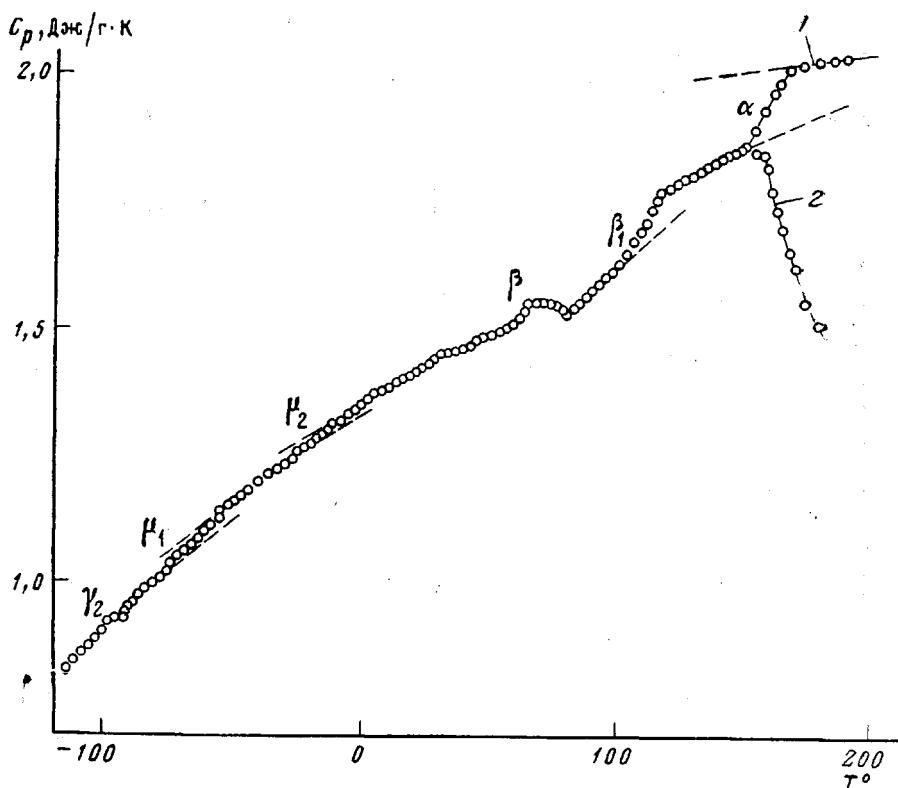


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости C_p ПМС при скорости сканирования температуры 3,27 град/мин

массы полимера. В наших экспериментах было замечено, что вблизи 150° начинается термодеструкция полимера с уменьшением массы образца по мере дальнейшего нагревания. Если расчет C_p проводить на исходную массу полимера, то выше 150° наблюдается спад кривой теплоемкости (кривая 2). При расчете C_p на текущую массу полимера теплоемкость следует кривой 1 и выше 150° наблюдается скачок теплоемкости $\Delta C_p = -0,14$ Дж/г·К. Температура α -перехода, соответствующая точке перегиба, равна $T_\alpha = 158^\circ$. Переход α_1 отчетливо не проявляется.

Согласно работе [13], скорость нагревания w соответствует определенной частоте v , равной

$$v = \frac{c_i}{2\pi c_0} w, \quad (2)$$

где безразмерная константа $c_i \approx 10$ для α -процессов и $c_i \approx 1$ для всех низкотемпературных (мелкомасштабных) процессов релаксации. Для полимеров константа $c_0 = kT_i^2/U_i \approx 10$ К. Для α -перехода более точное значение $c_0 = 13,5$ К, откуда следует, что $v = 6,5 \cdot 10^{-3}$ Гц. В таблице для α -релаксации приведены значения энергии активации для двух температур T_α , равных 182 ($v = 4$ Гц) и 158° ($v = 6,5 \cdot 10^{-3}$ Гц). Эти данные указывают на зависимость U_α от температуры, что характерно для кооперативного релаксационного процесса, каким является процесс стеклования.

Для β - и β_1 -релаксаций эквивалентная частота $v = 8,8 \cdot 10^{-4}$ Гц. Расчет энергий активации для этих процессов при двух температурах T_β , равных 110° ($v = 6,3$ Гц) и 60° ($v = 8,8 \cdot 10^{-4}$ Гц) и T_{β_1} , равных 130 ($v = 6,7$ Гц) и 100° ($v = 8,8 \cdot 10^{-4}$ Гц), показывает, что для β -процессов релаксации так-

Релаксационные переходы в поли- α -метилстироле

Релаксационные переходы	T_i °(±2°) при $v=1$ Гц (в скобках для ПС)	Коэффициент B_i (±20%) с	Энергия активации U_i (±2) кДж/моль		Структурный элемент, ответственный за релаксационный переход
			ПМС	ПС	
γ_1	-160	$5 \cdot 10^{-8}$	14	-	α -Метильная группа
β_{CH_2}	-125 (-128)	$1,6 \cdot 10^{-13}$	34	33	Метиленовая группа
γ_2' γ_2	-104 (-71) -38 (-37)	$2 \cdot 10^{-11}$ $2 \cdot 10^{-11}$	32 45	36 42	Фенильная группа
μ_1	-7	$0,6 \cdot 10^{-13}$	63,5	-	Физический узел $-\text{C}_6\text{H}_5 \dots \text{C}_6\text{H}_5-$
μ_2	34 (+40)	$1 \cdot 10^{-14}$	78	70	Физический узел $-\text{C}_6\text{H}_5 \dots \text{C}_6\text{H}_5-$
β	100 (83)	$2 \cdot 10^{-13}$	81 ($v=6,3$ Гц, $T_\beta=110^\circ$) 95 ($v=8,8 \cdot 10^{-4}$ Гц, $T_\beta=60^\circ$)	81 ($v=1$ Гц)	Вращение группы
β_1	124	$2 \cdot 10^{-13}$	85 ($v=6,3$ Гц, $T_{\beta_1}=130^\circ$) 106 ($v=8,8 \cdot 10^{-4}$ Гц, $T_{\beta_1}=100^\circ$)	-	в двух структурных составляющих полимера
α	177 (107)	$5 \cdot 10^{-12}$	95 ($v=4$ Гц, $T_\alpha=182^\circ$) 111 ($v=6,5 \cdot 10^{-3}$ Гц, $T_\alpha=158^\circ$)	84 ($v=1$ Гц, $T_\alpha=107^\circ$) 93 ($v=5,3 \cdot 10^{-3}$ Гц, $T_\alpha=93^\circ$)	Сегменты полимерной цепи в двух структурных составляющих полимера
α_1	196 (+132)	$5 \cdot 10^{-12}$	112 ($v=1$ Гц, $T_{\alpha_1}=196^\circ$)	89 ($v=1$ Гц, $T_{\alpha_1}=132^\circ$)	

же характерна зависимость U_i от температуры, что является следствием громоздкости β -группы (схема).

Для других мелкомасштабных процессов релаксации γ_2 , μ_1 и μ_2 (рис. 2) выше температур переходов γ_1 , β_{CH_2} и γ_2' (рис. 1) расчет энергий активации при двух частотах по данным из спектра внутреннего трения (рис. 1) и кривой теплоемкости (рис. 2) приводит к значениям U_i (таблица), не зависящим от температуры. Там же представлены значения

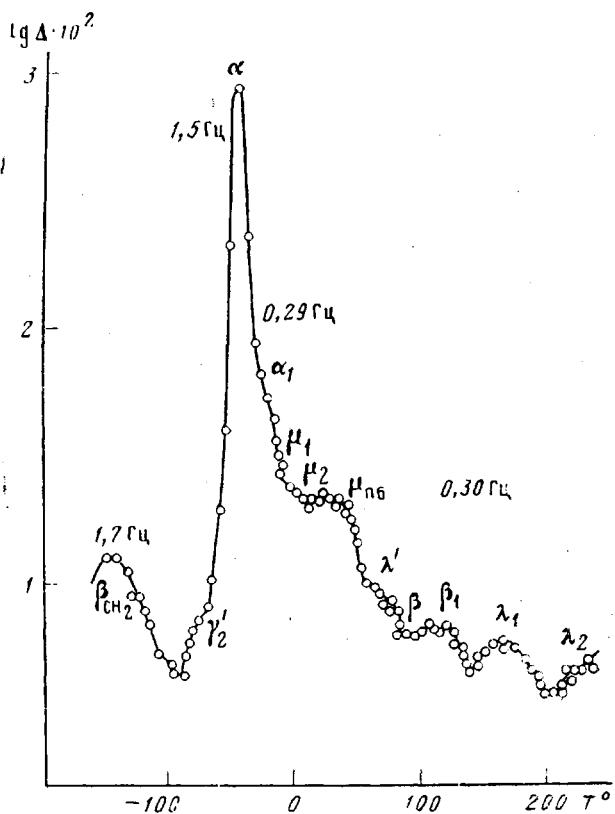


Рис. 3. Спектр внутреннего трения бутадиен-метилстирольного сополимера СКМС-30

коэффициентов B_i . Для γ'_2 -перехода, не наблюдавшегося на рис. 2, считается, что B_i имеет то же значение, что и для γ_2 -перехода.

Сравним данные, полученные ранее для ПС [6], с данными для ПМС. У ПС отсутствуют переходы γ_1 и μ_1 (в наших обозначениях), так как они связаны с боковой группой $\alpha\text{-CH}_3$. В таблице для переходов β_{CH_2} , γ_2 , γ'_2 , μ_2 и β приведены также температуры переходов T_i (при $v=1$ Гц) и энергии активации U_i для ПС. Видно, что температуры T_i и энергии активации для обоих полимеров близки или практически совпадают. Переход β_1 в ПС не наблюдался, но имело место расщепление не только α -перехода, но и γ_2 - и μ_2 -переходов.

Что касается α -переходов, то у ПС и ПМС они сильно различаются как по температурам, так и по энергиям активации. Из-за влияния большой по объему боковой группы $\alpha\text{-CH}_3$ гибкость полимерных цепей у ПМС понижается и стеклование наблюдается при температуре T_α , на 65–70 К выше, чем у ПС.

Сравним теперь данные для бутадиен-метилстирольного сополимера с 30%-ным содержанием метилстирольных звеньев марки СКМС-30 (рис. 3) с данными для ПМС.

Для сополимера СКМС-30 также характерны α - и α_1 -переходы, но их температуры смешены к очень низким температурам из-за влияния бутадиеновой компоненты в сополимере. Поскольку число групп $-\text{CH}_2$ в цепях сополимера значительно больше, чем в ПС и ПМС, интенсивность β_{CH_2} -максимума больше (рис. 3). Несколько ниже α -максимума наблюдается переход (в виде ступеньки), который следует отнести к γ'_2 -переходу.

ду, тогда как γ_2 -переход поглощается большим α -максимумом. Температурам μ_1 , μ_2 -переходов в ПМС (таблица) соответствуют примерно при тех же температурах переходы μ_1 и μ_2 в СКМС-30. Но в СКМС-30 бутадиеновая компонента содержит боковые группы $-\text{CH}=\text{CH}_2$, образующие между собой физические узлы. Их распад связан с появлением $\mu_{\text{ПВ}}$ -перехода [14], который проявляется тем сильнее, чем больше доля бутадиеновой компоненты в сополимере. В области повышенных температур примерно при тех же температурах, что и у ПМС (таблица), наблюдаются два близких β - и β_1 -максимума (рис. 3). Кроме того, у СКМС-30 имеется группа максимумов, которые отнесены в работах [13, 14] к λ -переходам, обусловленным распадом так называемых микрообъемных физических узлов молекулярной сетки полимера.

Список литературы

1. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 296 с.
2. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. М., 1986. 240 с.
3. Wada Y. // Dielectric and Related Molecular Processes/Ed. by Davies M. L., 1977. P. 143.
4. Boyer R. F. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 6. P. 1498.
5. Santamaría A., Gusman G. M., Martinez M. A., Muñoz M. E. // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 7. P. 218.
6. Бартенев Г. М., Шут Н. И., Баглюк С. В., Рупышев В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2294.
7. Перепечко И. И., Старцев О. В. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 5. С. 321.
8. Бартенев Г. М., Каракеев М. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 582.
9. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
10. Бартенев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. Л., 1990. 432 с.
11. Бартенев Г. М., Бартенева А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 629.
12. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1842; 1984. Т. 26. № 6. С. 1236.
13. Бартенев Г. М., Дущенко В. П., Шут Н. И., Лазоренко М. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 405.
14. Бартенев Г. М., Шут Н. И., Лазоренко М. В., Баглюк С. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2426.

Институт физической химии
АН СССР, Москва

Поступила в редакцию
18.02.91

УДК 541.64:537.311

© 1992 г. А. Ю. Крюков, А. Ч. Сайдов, А. В. Ваников,
Х.-Х. Хёрхольд, Д. Раабе

ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛИ[1,4-ФЕНИЛЕН-1,2-ДИ(4-ФЕНОКСИФЕНИЛ)ВИНИЛЕНЕ]

Времяпролетным методом исследован фотоинициированный транспорт носителей заряда в поли[1,4-фенилен-1,2-ди(4-феноксифенил)винилене], который имеет дисперсионную природу. Подвижными в системе являются как дырки, так и электроны, причем электроны обладают большей дрейфовой подвижностью ($\mu_e = 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при $F = 6 \cdot 10^7 \text{ В/м}$ и $T = 5^\circ$). Дрейфовая подвижность дырок увеличивается при увеличении диэлектрической проницаемости среды.

Исследование электронного переноса в фотопроводящем поли[1,4-фенилен-1,2-ди(4-метоксифенил)внинилене] (ПМФВ) в работе [1] показало, что подвижными носителями заряда являются дырки, а зависимости дрей-