

УДК 541.64.539.199

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ПОЛИСТИРОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ С РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ БЕНЗОЛЬНОГО КОЛЬЦА

© 2002 г. А. И. Слуцкер*, К. В. Васильева**, В. М. Егоров*, А. Ф. Докукина**

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

**Санкт-Петербургский государственный технический университет
195251 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

Поступила в редакцию 12.02.2002 г.

Принята в печать 08.04.2002 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена удельная теплоемкость полистирола и его модификаций, полученных замещением атомов водорода в бензольном кольце метильными группами и атомами хлора. Диапазон исследованных температур 300–450 К. Обнаружено, что температура стеклования зависит от характера замещений. Оценены энергии активации α -релаксации в модификациях. Методом УФ-спектроскопии измерено возрастание экстинкции полос “бензольного поглощения” для ряда модификаций и установлена корреляция между изменениями энергии активации и экстинкции в модификациях. Обсуждается влияние замещений на вибрационную динамику ниже температуры стеклования и на конформационную динамику (α -релаксация) при расстекловании.

Изучение молекулярной динамики полимеров остается в кругу актуальных проблем физики полимеров, поскольку специфическая молекулярная структура макромолекул обуславливает различные формы подвижности цепей [1]. Ниже температуры стеклования (расстекловывания) доминирует вибрационная динамика с ярким проявлением квантовых закономерностей, при этом также происходят релаксационные переходы в небольших участках полимерных молекул (β , γ , δ -переходы). Выше температуры стеклования размораживается конформационная динамика-кооперативная сегментальная подвижность макромолекул (α -переходы). Проявление и сочетание этих форм молекулярных движений в условиях присущей разным полимерам широкой вариации особенностей их молекулярной и надмолекулярной структуры определяет сложность анализа и описания теплофизических характеристик полимеров (теплоемкости, термического расширения, вязкости, термоупругости и других). Остается дискуссионным вопрос о характеристиках кооперативного элементарного акта конформационных переходов (α -релаксации), о механизмах термического расширения полимеров в широкой области температуры, о темпера-

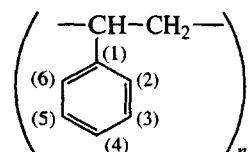
турной кинетике деструкции и разрушения полимеров и т.д.

В разработке подобных вопросов давно определился интерес к проведению сопоставительных исследований серий полимерных объектов, когда задаваемым и контролируемым образом варьировались различные молекулярные характеристики полимерных объектов: степень полимеризации, кристалличность, степень ориентации, пластификация, сшивка и т.д.

Настоящая работа относится именно к такому направлению исследований. Основной задачей являлось выяснение влияния тонкой вариации структуры бензольного кольца на температурную зависимость теплоемкости полистирола.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Опорным является ПС



Структуру бензольного кольца варьировали путем замещения атомов водорода в различных

E-mail: Alexander.Slutsker@pop.ioffe.rssi.ru (Слуцкер Александр Ильич).

Таблица 1. Термофизические и энергетические характеристики ПС и его производных

Полимер	M звена	C_p (320 К), кДж/моль К	C_p^{38} (320 К) × $\times 10^{-23}$, Дж/К	$n_{\text{тр}}$	C_p^{TP} (320 К) × $\times 10^{-23}$, Дж/К	$\frac{C_p^{\text{TP}}(320 \text{ К})}{k}$	T_c , К	$U_a \times 10^{19}$, Дж
Полистирол	104	0.128	21.4	8	2.68	1.94	372	1.64
Поли-2-метилстирол	118	0.151	25.2	9	2.80	2.03	396	1.74
Поли-4-метилстирол	118	0.144	24.0	9	2.67	1.93	386	1.70
Поли-2,4-диметилстирол	132	0.167	27.9	10	2.79	2.02	409	1.80
Поли-2,5-диметилстирол	132	0.170	28.4	10	2.84	2.06	392	1.73
Поли-4-хлорстирол	138.5	0.135	22.5	9	2.50	1.82	405	1.78
Поли-4-хлор, 3-метилстирол	152.5	0.168	28.0	10	2.80	2.03	394	1.73
Поли-4-хлор, 2,5-диметилстирол	166.5	0.190	31.6	11	2.87	2.08	426	1.88
Поли-2-хлор, 3,4-диметилстирол	166.5	0.180	30.0	11	2.73	1.98	410	1.80
Поли-2-хлор, 3,5-диметилстирол	166.5	0.186	31.0	11	2.82	2.04	420	1.85
Поли-2,4,5-трихлорстирол	207	0.166	27.7	11	2.52	1.83	410	1.80
Поли-2,3-дихлор, 4,5-диметилстирол	201	0.194	32.4	12	2.70	1.96	422	1.86

точках кольца метильными группами и атомами хлора с разным числом замещений и разной комбинацией заместителей. Обозначения точек кольца (номера точек) показаны выше. Маркировка образцов соответствует положению точек замещения. Например, поли-2-метилстирол – группа CH_3 “сидит” в точке (2); поли-4-хлорстирол – атом Cl “сидит” в точке (4); поли-4-хлор, 2,5-диметилстирол – атом Cl “сидит” в точке (4), группы CH_3 “сидят” в точках (2) и (5) и так далее. Всего использовали 11 вариантов замещения. При этом число метильных групп менялось от 1 до 2, а число атомов хлора от 1 до 3. Перечень образцов приведен в табл. 1.

Получение полимерных образцов с вариацией типа, места и числа заместителей проводили путем сложного многоступенчатого синтеза [2, 3]. В результате был получен набор полимеров с контролируемой вариацией структуры бензольного кольца.

Значения ММ мономерного звена образцов приведены в табл. 1. ММ полимеров лежали в диапазоне $(1-2) \times 10^5$.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Использовали метод ДСК. Измерения температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$ производили на дифференциальном калориметре DSC-2

“Perkin-Elmer” в атмосфере сухого азота в диапазоне 280–450 К. Температурную шкалу прибора калибровали по точкам плавления индия (430 К) и льда (273.1 К), а шкалу теплоемкости – по теплоемкости сапфира. Точность отсчета температуры составляла 0.1 К. Массы образцов брали в районе 10–15 мг и определяли с точностью ~0.3%. Скорость изменения температуры лежала в интервале 0.042–0.33 град/с (2.5–20 град/мин).

Для увеличения точности определения тепловых эффектов в области расстекловывания полимеров применяли дифференциальный метод, при котором сканирование образца осуществляли параллельно с измерением эталонного образца – сапфира, помещенного в сравнительную камеру калориметра. Относительная погрешность измерения теплоемкости при таком методе составляла ~0.5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Примеры температурной зависимости теплоемкости для ряда образцов (ПС и некоторые модификации) при скорости сканирования $v_T = 0.167$ град/с приведены на рис. 1.

Результаты представлены в Дж/моль К, где “моль” отвечает ММ мономерного звена полимера.

Видно, что зависимости однотипны по характеру. От 300 до ~350–400 К имеет место сравни-

тельно пологое монотонное, близкое к линейному нарастание C_p с увеличением температуры. Затем у каждого образца при своей температуре происходит сравнительно резкий скачок теплоемкости, что соответствует переходу полимера в расстеклованное состояние [1, 4].

Уже из примеров на рис. 1 видно, что замещения в бензольном кольце вызывают сдвиг температуры расстекловывания в сторону более высоких значений. Такие же изменения наблюдались и во всех остальных случаях модификации бензольного кольца.

Полученные значения C_p при 320 К (т.е. до начала скачка), и температуры стеклования T_c (температуры, отвечающей середине скачка) для всех исследованных образцов сведены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурная область до $T \leq 360$ К (до начала расстекловывания полимеров)

На рис. 2 для ПС приведено сопоставление результатов нашей работы с литературными данными [1] по зависимости $C_p(T)$ ПС в области низких (0–200 К) температур. Видно, что наши результаты являются продолжением известной зависимости до 300–450 К.

Общее сравнительно пологое нарастание теплоемкости, идущее от 0 К, является результатом постепенного “квантового размораживания” колебаний в полимерных молекулах, т.е. размораживания вибрационной динамики [1]. Сюда входят различные формы колебаний (крутильные, деформационные, валентные), контролируемые внутримолекулярной и межмолекулярной подвижностью с участием различных групп в скелетах цепных молекул и в боковых привесках. Детальный анализ этой вибрационной молекулярной динамики достаточно сложен [1]. Поэтому здесь допустимы некоторые приближенные оценки.

Уже в исходном объекте – ПС, можно выделить “тяжелые” группы CH и CH_2 . Их число в мономерном звене ПС равно 8. Производимые замещения в бензольном кольце ПС увеличивают число $n_{\text{тр}}$ “тяжелых” групп (метильные группы CH_3 и атомы Cl) – от 9 до 12 (табл. 1). Тогда можно ставить вопрос о средней теплоемкости, приходящейся на каждую “тяжелую” группу в звене ПС и его модификациях.

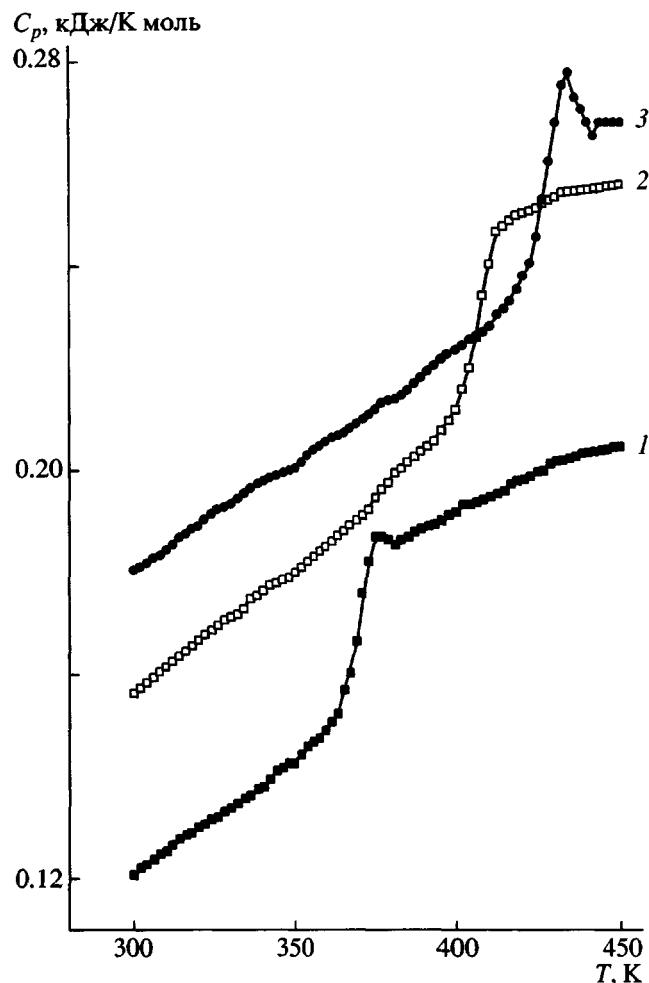


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости для ПС (1); поли-2,4-диметилстирола (2) и поли-4-хлор, 2,5-диметилстирола (3).

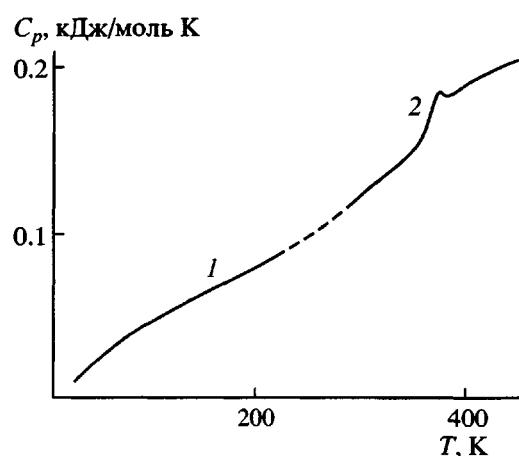


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости ПС: область 1 – по данным [1], область 2 – данные настоящей работы.

На рис. 1 и в табл. 1 приведены значения мольной теплоемкости. Видно, что C_p возрастает по мере наращивания числа заместителей. В табл. 1 представлены результаты пересчета мольных теплоемкостей (C_p) при 320 К к теплоемкости C_p^{38} , относящейся к одному мономерному звену полимера ($C_p^{38} = C_p/N_A$, где N_A – число Авогадро). Значения C_p^{38} , естественно, возрастают так же, как и C_p .

Наблюдаемые при замещениях изменения C_p (320 К) и C_p^{38} (320 К) создают впечатление существенного влияния замещений на вибрационную динамику в молекулах. Переход к рассмотрению “тяжелых” групп в составе мономерного звена позволяет понять характер этого влияния.

Отношение $C_p^{38}/n_{tp} = C_p^{tp}$ дает среднее значение теплоемкости при 320 К, приходящейся на одну “тяжелую” группу в звеньях полимеров. Значения C_p^{tp} (320 К) приведены в табл. 1.

Отметим прежде всего, что значения C_p^{tp} (320 К) для всех образцов оказались весьма близкими ($2.7 \pm 0.1 \times 10^{-23}$ Дж/К, т.е. с разбросом всего в ~4%.

Сравнение значений C_p^{tp} (320 К) с постоянной Больцмана $k = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К (т.е. со средней теплоемкостью, приходящейся на одну степень свободы в классической области) дает отношение C_p^{tp}/k , близкое к двум (табл. 1). Это указывает (естественно, очень приблизительно) на разумное среднее число степеней свободы в колебаниях “тяжелых” групп.

Главным же здесь является то обстоятельство, что в области доминирования вибрационной динамики средние значения теплоемкости, приходящиеся на одну “тяжелую” группу, для всех модификаций оказываются примерно одинаковыми. Это означает, что независимо от вида заместителя, их числа и размещений по бензольному кольцу, влияние замещений на вибрационную динамику в звене является близким к аддитивному по числу “тяжелых” групп.

Температурная область расстекловывания полимеров

Уже из табл. 1 видно, что введение заместителей в бензольное кольцо в общем вызывает повышение температуры стеклования T_c по сравнению с исходным ПС.

Температура стеклования полимера определяется энергией активации процесса расстекловывания (стеклования) – величиной барьера в элементарном акте сегментального движения U_α . Как известно, начиная со значений степени полимеризации ~50–100, величина U_α для данного полимера остается постоянной [4]. Поэтому изменения температуры стеклования в результате модификации мономерных звеньев ПС, учитывая достаточно высокую степень полимеризации модификаций, можно связывать с изменением локальных условий сегментального движения.

Для стеклования полимеров установлена зависимость [5]

$$v_T \left(\frac{d\tau}{dT} \right)_{T_c} = -1, \quad (1)$$

где $\tau = \tau_0 \exp(U_\alpha/kT)$ – время релаксации, среднее время ожидания перехода через барьер U_α в элементарном акте, $\tau_0 \approx 10^{-13}–10^{-12}$ с, постоянная скорость сканирования в методе ДСК $v_T = dT/dt$.

Из формулы (1) получаем

$$v_T \equiv v_0 \exp\left(-\frac{U_\alpha}{kT_c}\right)$$

Здесь $v_0 \equiv \frac{kT_c^2}{\tau_0 U_\alpha} \approx 10^{13}–10^{14}$ град/с при реальных значениях $T_c \approx (300–400)$ К и $U_\alpha \approx (1–2) \times 10^{-19}$ Дж. Тогда для определения U_α из экспериментальных данных могут быть использованы два соотношения:

при заданной скорости сканирования

$$U_\alpha = kT_c(\ln v_0 - \ln v_T), \quad (2)$$

при варьировании v_T (что приводит к изменению T_c)

$$U_\alpha = -k \frac{\Delta \ln v_T}{\Delta(1/T_c)} \quad (3)$$

Подчеркнем, что для корректного определения U_α при использовании соотношения (3) должно выполняться условие: функция $\ln v_T(1/T_c)$ при линейной экстраполяции к $1/T_c = 0$ должна давать значение $\ln v_T \approx 30-32$ (v_T – в град/с).

Определение U_α , исходя из зависимости $T_c(v_T)$, по наклону $\frac{\Delta \ln v_T}{\Delta(1/T_c)}$ широко используется на практике [4]. В настоящей работе этот метод был применен для ряда исследованных полимеров при варьировании v_T в диапазоне 0.042–0.33 град/с. Полученные зависимости $\ln v_T(1/T_c)$ представлены на рис. 3. Видно, что эти зависимости близки к линейным. Наклон прямых практически одинаков (при учете имеющегося разброса точек) для разных модификаций ПС. Однако если линейно экстраполировать зависимости $\ln v_T(1/T_c)$ на рис. 3 к $1/T_c = 0$, то значение $\ln v_T$ получается близким ~100, т.е. на много больше, чем $\ln v_0 \approx 30-32$. Из этого следует, что называть величину $U_f = -k \frac{\Delta \ln v_T}{\Delta(1/T_c)}$ энергией активации – барьером перехода нет оснований. Добавим также, что значения U_f , найденные таким образом, оказываются нереалистично высокими: ~400 кДж/моль. Такое положение для значений U_f характерно для α -релаксации в полимерах [4]. Причиной высоких значений U_f , как предполагается, выступает достаточно резкая зависимость барьеров α -релаксации от температуры, что приводит к большим величинам $\frac{\Delta \ln v_T}{\Delta(1/T_c)}$ [6].

Поэтому определение действительной энергии активации α -релаксации U_α следует произвести по соотношению (2). Для этого можно использовать имеющиеся в табл. 1 температуры T_c при одной для всех модификаций скорости сканирования $v_T = 0.167$ град/с. Полученные значения U_α , приведенные в той же таблице, при данном способе их нахождения, естественно, изменяются пропорционально изменению T_c . Но, очевидно, именно такие, хоть относительно небольшие, изменения U_α являются причиной изменения T_c .

Барьеры происходящих при расстекловывании элементарных актов сегментального движения обусловлены внутри- и межмолекулярными взаимодействиями атомов и стерическими условиями подвижности. Возникает вопрос, с какими факторами связано изменение барьеров при модификации бензольного кольца.

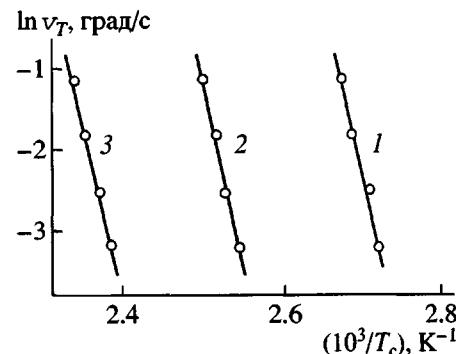


Рис. 3. Связь температуры стеклования со скоростью сканирования для ПС (1); поли-2-метилстирола (2) и поли-2-хлор, 3,5-диметилстирола (3).

Самым простым является предположение о том, что модификация кольца замещениями, приводящее к увеличению объема звена (которое примерно пропорционально увеличению массы звена), само по себе приводит к затруднению подвижности за счет стерических препятствий даже без учета изменения взаимодействий атомов. Для выяснения роли этого фактора рассмотрим (рис. 4) зависимость U_α от массы модифицируемого звена (по данным табл. 1).

Видно, что величина барьера U_α в общем нарастает по мере увеличения числа заместителей. Таким образом, стерический фактор действительно играет свою роль. В то же время влияние этого фактора неоднозначно. Так, для трех замещений (рис. 4, модификации 2–4 и табл. 2) с одной и той же массой звена $M = 166.5$ барьеры оказались различными. А для одно- и трехзамещенных хлором (рис. 4, модификации 5, 6 и табл. 2) при резко отличающихся массах (138.5 и 207) барьеры почти одинаковы. Следовательно, помимо действия стерического фактора происходят изменения в электронной структуре бензольного кольца, влияющие на изменение взаимодействия сегмента с его окружением.

Для установления изменений на электронном уровне и их характеристики был использован метод УФ-спектроскопии. Для тех же образцов исходного ПС и пяти его модификаций, отмеченных выше, были проведены измерения спектров поглощения в области длины волн 240–280 нм. В этой области находятся полосы поглощения, отнесенные к электронным переходам в бензольном кольце [7].

Регистрацию спектров поглощения проводили на спектрофотометре СФ-26. В ходе измерений

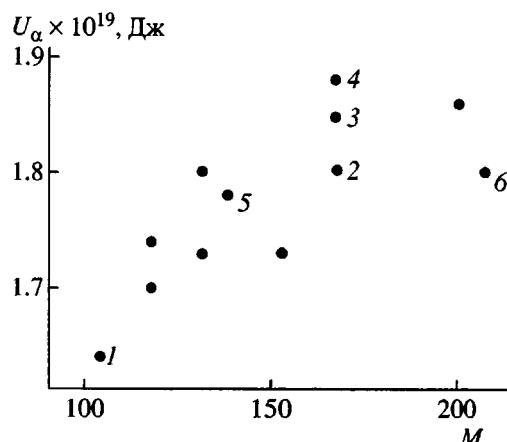


Рис. 4. Связь энергии активации α -релаксации с молекулярной массой мономерного звена при модификации бензольного кольца ПС. Номера у точек отвечают номерам модификаций в табл. 2.

использовали слабые (не более 0.1 моль/литр) растворы полимеров в хлороформе. Возможная ошибка определения коэффициента поглощения не превышала 1%.

Спектры поглощения ПС и пяти модификаций представлены на рис. 5. Как видно, спектры являются сложными – состоят из перекрывающихся полос. Тем не менее, в спектре ПС выделяется полоса “бензольного поглощения”: при $\lambda = 260$ нм. Эту полосу связывают с переходом в системе π -электронов бензольного кольца. Сравнительно хорошо разрешенную полосу при $\lambda = 270$ нм в спектре ПС относят к переходу в электронной системе

ме, включающей бензольное кольцо и винильную группу в мономерном звене [7, 8].

Таким образом, в спектре ПС можно выделить две полосы поглощения, тесно связанные с бензольным кольцом. Поэтому такие полосы (будем обозначать их далее L_1 ($\lambda = 260$ нм) и L_2 ($\lambda = 270$ нм)) выбраны для изучения влияния введения заместителей на электронную структуру бензольного кольца.

Из рис. 5 видно, что введение заместителей изменяет длину волны λ_{\max} , отвечающую максимуму интенсивности полос поглощения L_1 и L_2 , и их экстинкцию, пиковую интенсивность ϵ_{\max} полос. Значения λ_{\max} и ϵ_{\max} обеих полос для группы исследованных модификаций приведены в табл. 2.

Наблюдающееся перекрывание полос влияет и на оценку положения центра тяжести полос, и на значение экстинкции полосы. Однако для последующих сопоставительных оценок влияния заместителей оставляем возможным использование приведенных значений λ_{\max} и ϵ_{\max} .

Введение заместителей в бензольное кольцо вызывает сдвиг полос L_1 и L_2 только в одну сторону – в сторону больших длин волн (меньших частот). Это согласуется с литературными данными [7, 8]. Наряду со сдвигом полос наблюдается изменение их экстинкции, причем по сравнению с ПС также в одну сторону – увеличения (рис. 5).

Полосы L_1 и L_2 при модификации бензольного кольца ведут себя практически одинаково, т.е. частотные сдвиги и относительные из-

Таблица 2. Сопоставление энергетических и оптических характеристик для ряда производных ПС

Модифи- кация, №	Полимер	M звена	$U_\alpha \times 10^{19}$, Дж	L_1			L_2		
				λ_{\max} , нм	ϵ_{\max}		λ_{\max} , нм	ϵ_{\max}	
					л/моль см	$S_{\text{УФ}} \times 10^{-22}, \text{м}^2$		л/моль см	$S_{\text{УФ}} \times 10^{-22}, \text{м}^2$
1	Полистирол	104	1.64	262	226	0.38	270	163	0.28
2	Поли-2-хлор, 3,4-диметилстирол	166.5	1.80	273	585	0.98	282	491	0.84
3	Поли-2-хлор, 3,5-диметилстирол	166.5	1.85	274	782	1.33	283	727	1.24
4	Поли-4-хлор, 2,5-диметилстирол	166.5	1.88	274	983	1.67	283	1071	1.82
5	Поли-4-хлорстирол	138.5	1.78	269	960	1.63	275	800	1.36
6	Поли-2,4,5-трихлорстирол	207	1.80	282	893	1.53	291	911	1.55

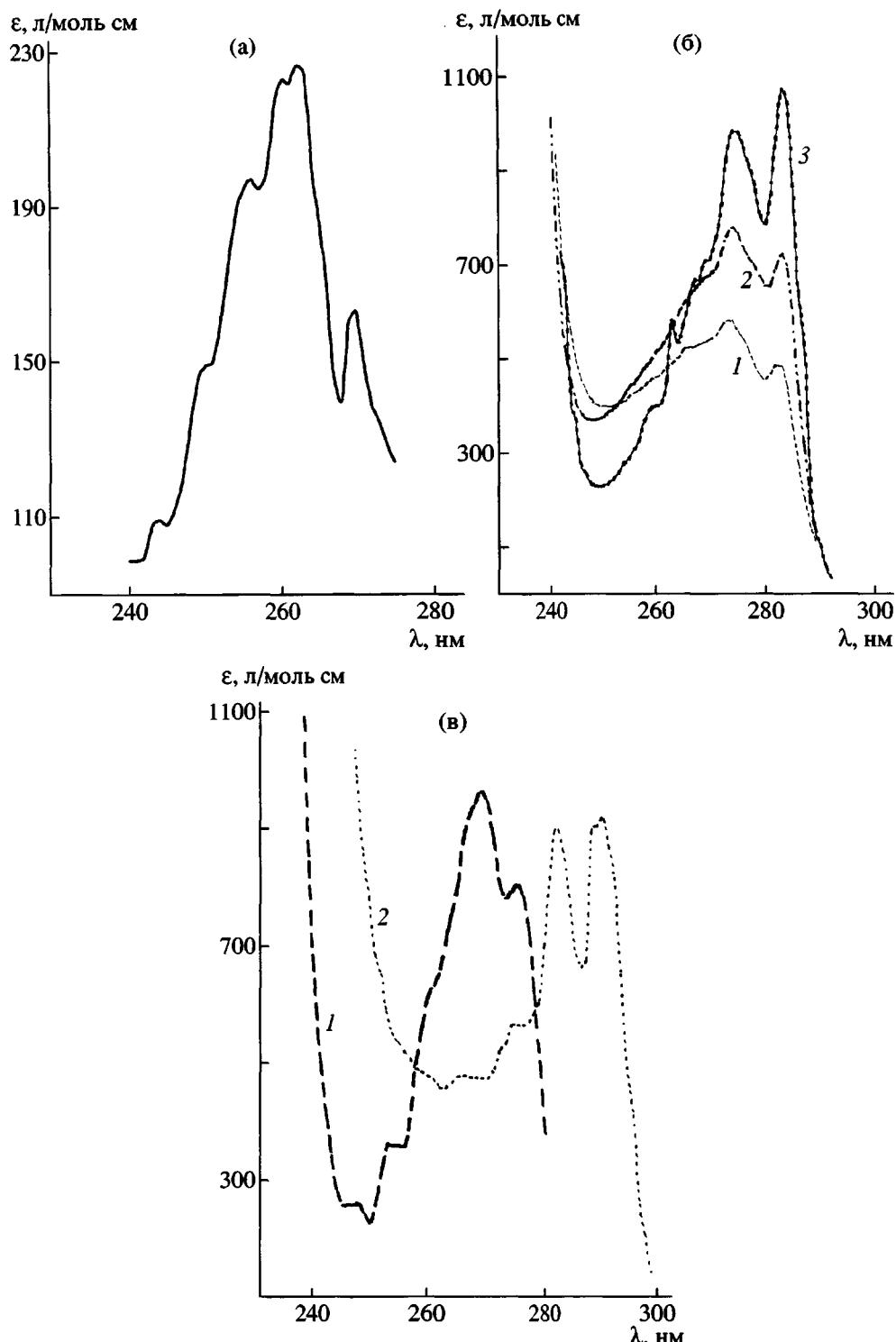


Рис. 5. УФ-спектры поглощения. а: ПС; б: 1 – поли-2-хлор, 3,4-диметилстирол; 2 – поли-2-хлор, 3,5-диметилстирол; 3 – поли-4-хлор, 2,5-диметилстирол; в: 1 – поли-4-хлорстирол; 2 – поли-2,4,5-трихлорстирол.

менения экстинкции для этих двух полос близки между собой.

Далее обратимся именно к изменению экстинкции полос.

На рис. 5 интенсивность полос поглощения, а в табл. 2 значения ϵ_{\max} приведены в обычно используемых единицах: літр/моль см (“моль” отвечает ММ звена). Экстинкция ϵ имеет размерность пло-

щади и физически означает эффективное сечение $S_{\text{УФ}}$ захвата (поглощения) кванта излучения одной активной частицей – в данном случае бензольным кольцом. Результаты пересчета ε_{\max} в значения сечения $S_{\text{УФ}}$ приведены в табл. 2. Видно, что введение заместителей увеличивает (и значительно) сечение поглощения. Разумеется, это сечение сложным образом связано с электронной структурой бензольного кольца и всего звена, но все же отражает его электронную (или электрическую) "активность", характеризуемую, например, дипольным моментом кольца.

Известно, что замещение атомами хлора вызывает резкие возрастания дипольного момента $\mu_{\text{эф}}$, но происходит это неаддитивно по числу заместителей [9]. У ПС $\mu_{\text{эф}} = 0.18$ Д. При одном заместителе (поли-4-хлорстирол) $\mu_{\text{эф}} = 1.69$ Д, а при двух заместителях (поли-2,5-дихлорстирол) $\mu_{\text{эф}} = 0.57$ Д. Это означает, что при замещениях происходят сложные перераспределения электронной плотности в кольце, что отражается как на величине дипольного момента, так и на значениях сечения поглощения. В то же время возрастание дипольного момента ведет к усилению взаимодействия кольца с окружением, а следовательно, и к увеличению барьеров сегментального движения. Прямую связь барьеров с сечениями УФ-поглощения установить трудно, но сопоставление значений U_{α} и $S_{\text{УФ}}$ для ряда модификаций бензольного кольца может иметь смысл. Такое сопоставление фигурирует в табл. 2. Видно, что для трех модификаций (2, 3, 4 в табл. 2), с одинаковой ММ кольца наблюдается определенная корреляция – симбатное возрастание U_{α} и $S_{\text{УФ}}$. А для двух модификаций (5 и 6), ММ кольца у которых резко (почти в 2 раза) различаются, значения и U_{α} , и $S_{\text{УФ}}$ оказались близкими.

Итак, при введении заместителей изменение электронной структуры бензольного кольца оказывает ощутимое влияние на изменение барьеров сегментального движения (и следовательно – на температуру стеклования модифицированных полимеров). В отдельных случаях (как, например, для одно- и треххлорзамещенных) это влияние оказывается по-видимому, достаточно сильным при сравнении с влиянием ММ массы кольца. Выяснение соотношения влияния этих двух факторов (стерического и электронного) в более общем плане требует соответствующих детальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
- Докукина А.Ф., Котон М.М. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 8. С. 1129.
- Докукина А.Ф., Котон М.М. // Журн. общ. химии. 1959. Т. 29. № 7. С. 2201.
- Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
- Волькенштейн М.В., Птицын О.Б. // Журн. техн. физики. 1956. Т. 26. № 10. С. 2204.
- Кобеко П.П. Аморфные вещества. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1952.
- Rao Ч.Н.Р. Электронные спектры в химии. М.: Мир, 1964.
- Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами. Серия монографий / Под ред. Вайсбергера А. М.: Химия, 1967. Т. XI. Кн. I.
- Фаттахов К.З. // Журн. техн. физики. 1954. Т. 24. № 8. С. 1401.

Molecular Dynamics of Polystyrene and Its Derivatives with Different Substituents on the Benzene Ring

A. I. Slutsker*, K. V. Vasil'eva**, V. M. Egorov*, and A. F. Dokukina**

*Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

**St. Petersburg State Technical University,
Politekhnicheskaya ul. 29, St. Petersburg, 195251 Russia

Abstract—The heat capacity of polystyrene and its modifications obtained by substitution of methyl groups and chlorine atoms for hydrogen atoms in the benzene ring was measured by differential scanning calorimetry. The temperature range from 300 to 450 K was studied. It was found that the glass transition temperature depends on the character of substitution. The activation energy of α -relaxation in the modifications was determined. An increase in the molar absorption coefficient for the "benzene" UV-absorption bands was measured for some derivatives. The variation in the activation energy was correlated with the absorbance by these derivatives. The effect of substitution on the vibration dynamics below the glass transition temperature and the conformational dynamics (α -relaxation) upon devitrification is discussed.