

141 6 539 20

О МОЛЕКУЛЯРНОМ ДВИЖЕНИИ В ПОЛИМЕРАХ*Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова***1. ВВЕДЕНИЕ**

Различные физические свойства полимерных материалов, такие, как температурно-временные условия стеклования, диэлектрические потери и диэлектрическая проницаемость, проявление высокой эластичности полимеров или их хрупкость при низких температурах, определяются кинетическими особенностями макромолекулы, т. е. зависят от внутренней подвижности полимерных цепей¹.

Особенности молекулярного движения в полимерах в твердом, высокоэластическом состояниях и в растворах связаны с цепочечной структурой их молекул. Подвижность макромолекулы, которая является прежде всего функцией температуры, зависит от химического состава полимера, структуры его мономеров, морфологии цепей. С точки зрения изучения связи строения полимеров с их свойствами тепловое движение и перечисленные характеристики структуры можно рассматривать как две стороны одного обобщающего понятия — понятия о строении полимеров.

Молекулярное движение в полимерах может быть изучено, используя методы, вызывающие релаксацию атомных группировок, движущихся в первом приближении независимо. Такие атомные группировки образуют независимые кинетические единицы соответствующего вида. Время, требуемое кинетической единице, чтобы занять статистически равновесное состояние после воздействия на нее некоторой силой (внешнее электрическое, механическое поле и т. п.), зависит от подвижности данной кинетической единицы и обычно определяется ее временем релаксации. Под временем релаксации τ понимают время, в течение которого величина, характеризующая степень выведения данного кинетического элемента из равновесия, уменьшается в результате теплового движения в e раз, если воздействующая на него внешняя сила внезапно удалена (e — основание натурального логарифма). Температурно-временные (или температурно-частотные) зависимости этих величин не только определяют свойства полимера, но и представляют информацию о строении полимеров, тепловом движении и характере молекулярных взаимодействий.

В случае приложения электрического поля рассматривают изменение во времени электрического момента единицы объема, приобретенного под действием внешнего поля. Непосредственно на опыте измеряются диэлектрическая проницаемость ϵ' и угол диэлектрических потерь δ^2 .

Для удобства математической записи диэлектрическую проницаемость ϵ' и диэлектрические потери выражают в виде обобщенной диэлектрической проницаемости, которая представляет собой комплексную функцию $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$. Ее мнимая часть, так называемый коэффициент

диэлектрических потерь, равна произведению диэлектрической проницаемости на тангенс угла потерь ($\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$). Значение ϵ' характеризует величину электрического момента единицы объема диэлектрика при данной температуре в электрическом поле данной частоты. Под диэлектрическими потерями понимают часть энергии электрического поля, которая необратимо рассеивается в диэлектрике в виде тепла в процессе установления в нем макроскопического электрического момента при любом изменении электрического поля. Если внешнее электрическое поле является периодическим, то диэлектрическая проницаемость и угол диэлектрических потерь зависят от частоты переменного поля и от времени релаксации данного диэлектрика, т. е. от его способности с определенной скоростью устанавливать в процессе теплового движения статистически равновесное взаиморасположение молекул и их частей.

Времена релаксации полимеров зависят от температуры. В температурно-частотном диапазоне, в первом приближении соответствующем условию $\omega\tau = 1$ (ω — круговая частота внешнего поля), угол диэлектрических потерь проходит через максимум. В то же время температурная (или частотная) зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' претерпевает перегиб. Поэтому по частотной координате, при которой наблюдается максимум $\operatorname{tg} \delta$, или точка перегиба ϵ' , в ходе их изменения с частотой или температурой можно определить значение времени релаксации τ молекулярного движения данного типа, точнее, его наивероятнейшее время релаксации. В настоящее время установлено, что каждому виду кинетических единиц соответствует не одно время релаксации, а их набор, причем ширина этого набора зависит как от природы полимера, так и от температуры. Изучению спектра времен релаксации полимеров различной структуры посвящено большое количество теоретических и экспериментальных исследований. Однако в данной статье мы будем вести обсуждение, касаясь только наивероятнейшего τ .

Диэлектрический метод является одним из наиболее удобных и чувствительных методов изучения молекулярной релаксации, определяющей физические свойства полимеров, которые связаны с особенностями строения их макромолекул. Этот метод оказывается пригодным и для полярных, и для неполярных полимеров (полиэтилен, полистирол, политетрафторэтилен), так как полимеров, абсолютно лишенных полярных групп, практически не существует. В процессе получения полимера к отдельным неполярным звеньям макромолекулы могут присоединяться полярные остатки катализатора или может иметь место окисление, как, например, в полиэтилене. Кроме того, как показано Кертисом³, полярность групп CN_2 (дипольный момент $\mu = 0,4$ дебая) оказывается достаточной для объяснения диэлектрических потерь с $\operatorname{tg} \delta \leq 10^{-3}$.

Возникновение диэлектрических потерь и поляризации обусловлено ориентационным движением полярных групп того или иного вида в макромолекуле в электрическом поле. Поэтому важным преимуществом диэлектрического метода является сравнительная доступность установления связи макроскопических свойств и молекулярной подвижности в полимере. Это выгодно отличает данный метод от исследования релаксации с помощью ядерного магнитного резонанса или динамических механических свойств.

При проведении исследований механическим методом изучают временную зависимость деформации при постоянном напряжении или, наоборот, зависимость напряжения при постоянной деформации. Анализ молекулярной релаксации удобно вести с помощью величины комплексной податливости материала, например при сдвиговых натяжениях: $J = J' - iJ''$. Реальная часть этой функции J' есть собственно, податливость веще-

ства — величина, обратная модулю сдвига. Мнимая часть, J'' , характеризует механические потери, т. е. характеризует часть энергии, которая рассеивается в образце в виде тепла при приложении к нему механических усилий определенного вида. Характер температурно-частотных кривых J' и J'' во многом подобен аналогичным зависимостям ϵ' и ϵ'' .

Общность наблюдаемых закономерностей объясняется тем, что в основе и механической, и диэлектрической молекулярной релаксации лежат одни и те же формы теплового движения^{4, 5}. Некоторые различия связаны со спецификой действия электрического и механического поля на макромолекулу. Так, центром приложения электрических сил всегда является полярная группа, которая очень часто входит в состав бокового привеска, тогда как механические усилия главным образом распространяются вдоль основной цепи. Именно поэтому процессы течения в полимерах, связанные с перемещением макромолекулы в целом, легко регистрируются механическим методом, в то время как диэлектрический способ оказывается нечувствительным к ним. Сопоставление данных диэлектрических и механических исследований, проведенных в тождественных температурно-частотных условиях, дает более полную информацию о характере теплового движения и взаиморасположении макромолекул, чем каждый из методов в отдельности.

Важнейшие сведения о структуре и молекулярном движении могут быть получены из результатов исследований ядерного магнитного резонанса в полимерах⁶⁻⁹.

Выгодной стороной исследований методом ядерного магнитного резонанса является его чувствительность к тем видам молекулярного движения, в котором принимают участие атомы водорода, входящие в состав подавляющего числа полимеров. Получаемые при этом сведения согласуются с результатами диэлектрических и механических экспериментов, а в ряде случаев позволяют изучить такие формы молекулярной подвижности, которые не влияют на диэлектрические и механические величины (например, вращение групп CH_3 вокруг оси симметрии C_3 ¹¹).

По изменению ширины резонансной линии с температурой можно судить о начале молекулярного движения атомных групп того или иного вида, если их время корреляции (эквивалент времени релаксации) составляет $10^{-4} \div 10^{-5}$ сек¹⁰. Путем расчетов второго момента для моделированной структуры данного полимера и сравнения его с наблюдаемыми на опыте значениями делаются прямые выводы о молекулярных расстояниях, об ориентации боковых цепей относительно главных, о существовании молекулярного движения того или иного вида при определенной температуре. Такого рода структурные данные особенно важны для аморфных полимеров, для которых весьма ограничены данные рентгеновских исследований. Однако вследствие того, что второй момент обратно пропорционален шестой степени расстояния между атомными ядрами, конформационные изменения при большем удалении на его величине не сказываются. Кроме того, анализ второго момента в случае полимеров оказывается безрезультатным при изучении форм теплового движения при высоких температурах — выше температуры стеклования или плавления. В этом случае резонансная линия оказывается очень узкой и на ее ширине может сказаться влияние неоднородности магнитного поля.

С точки зрения исследования молекулярного движения в полимерах весьма перспективным представляется изучение времени спин-решеточной релаксации T_1 . Спин-решеточная релаксация представляет собой процесс, в котором происходит передача энергии, запечатленной системой ядерных спинов из радиочастотного магнитного поля, решетке, образованной остальными атомами. Время T_1 непосредственно связано с временем

корреляции τ_c молекулярного движения данного вида следующим образом¹²:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{c_1 \tau_c}{1 + 4\pi^2 \nu_0^2 \tau_c^2} + \frac{c_2 \tau_c}{1 + 16\pi^2 \nu_0^2 \tau_c^2}.$$

Здесь ν_0 — частота радиочастотного магнитного поля, а c_1 и c_2 пропорциональны r^{-6} (r — расстояние между ядрами) с некоторыми численными коэффициентами. Измерения при различных температурах позволяют найти температурную зависимость времени τ_c и рассчитать энергию активации рассматриваемого процесса в более широком интервале температур, чем это дает изучение второго момента.

Наиболее прямое определение времени спин-решеточной релаксации T_1 может быть выполнено, используя метод «спинового эхо»¹³⁻¹⁴, преимуществом которого является его уменьшенная чувствительность к неоднородности магнитного поля.

Ядерный магнитный резонанс дает возможность изучить также время спин-спиновой релаксации T_2 . Каждый ядерный магнит находится в локальном магнитном поле, создаваемом соседним магнитным диполем. В результате между ними возникает взаимодействие, вызывающее расширение резонансной линии. Локальное поле, в котором находится данный ядерный спин, а следовательно, и спин-спиновое взаимодействие зависят от интенсивности теплового движения. Поэтому время спин-спиновой релаксации T_2 также служит характеристикой молекулярной подвижности различного рода веществ, в том числе и полимеров.

Таким образом, изучение особенностей теплового движения в полимерах может быть проведено с помощью диэлектрического, динамомеханического методов и ядерного магнитного резонанса. Помимо эквивалентных сведений, которые мы получаем тремя независимыми методами, каждый из них дает специфические информации, взаимно дополняющие друг друга.

II. СЕГМЕНТАЛЬНАЯ ФОРМА ТЕПЛОВОГО ДВИЖЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ КАК КООПЕРАТИВНЫЙ ПРОЦЕСС МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Химический состав полимера, структура отдельного монозвена и способ их сочленения в цепи, морфология макроцепей — все эти факторы определяют интенсивность внутри- и межмолекулярных взаимодействий в полимере. Иными словами, они определяют те тормозящие потенциалы, которые ограничивают свободу вращения атомов вокруг простых валентных связей и определяют скорости конформационных переустройств. Чем сильнее молекулярные взаимодействия, тем более заторможенным оказывается внутреннее вращение атомов, так что возмущение, которое может испытать один из атомов (или одна из связей, атомная группировка и т. п.), будет передаваться на большее расстояние по цепи. Этот отрезок цепи обычно называют кинетическим сегментом макромолекулы. Протяженность сегмента характеризует гибкость макромолекулы. Молекулярные цепи целлюлозы и ее эфиров могут служить примером жесткой структуры¹⁷, в то время как полиэтиленовая, ...—CH₂—CH₂—CH₂—..., цепочка является очень гибкой. В результате механических динамических исследований Уилборном было показано, что кинетический сегмент в этом случае насчитывает только четыре углеродных атома главной цепи¹⁸, т. е. четыре метиленовые группы. Еще более гибкими представляются цепи полисилоксанов, что объясняется большей (по сравнению со связями C—C и C—O) длиной связей Si—C и Si—O^{19, 20}.

Еще в работе П. П. Кубеко указывалось, что кинетические свойства макромолекул, т. е. подвижность их сегментов, определяются глав-

ным образом взаимодействиями межмолекулярного типа. Если межмолекулярные силы фиксируют положение звеньев макромолекул, конформация цепочки оказывается замороженной, практически не изменяющейся во времени, а полимер находится в стеклообразном состоянии. С повышением температуры кинетическая энергия цепи возрастает и в конце концов становится достаточной для того, чтобы барьер, тормозящий переход углеродного атома из одного равновесного положения в другое, был преодолен. Одновременно с этим переходом произойдет и смещение всех его соседей по главной цепи, входящих в данный кинетический сегмент. Такой переход, который влечет за собою изменение конформации цепи, будет тем вероятнее, чем выше температура, т. е. выше кинетическая энергия макромолекулы. Следовательно, подвижность кинетического сегмента увеличивается с ростом температуры. Известно, что та температура, при которой становится возможным наблюдение сегментного движения макромолекул (в течение определенного периода времени), соответствует переходу полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое (T_c). Межмолекулярное взаимодействие, которое имеет место между данным кинетическим сегментом и таковыми же кинетическими единицами соседних макроцепей, приводит к тому, что смещение одного сегмента в пространстве обязательно сопровождается пространственным перемещением других. Это вытекает хотя бы из необходимости предоставить движущемуся сегменту незаполненный объем или же, вследствие взаимной перепутанности соседних макроцепей, из объединения макромолекул путем образования надмолекулярных структур.

Таким образом, сегментное движение макромолекулы, имеющее место выше температуры стеклования, кооперируется с соседними макроцепями. Эта кооперативность приводит к тому, что в движение оказываются вовлеченными целые области, занимающие довольно большой объем²¹⁻²⁷. Вероятно, этим объясняются аномально высокие энергии активации, которые характеризуют сегментальное движение макромолекулы.

При температурах ниже температуры стеклования T_c , когда кинетическая энергия основной цепи оказывается недостаточной, чтобы преодолеть тормозящие ее движение барьеры, переход сегмента из одного равновесного положения в другое становится событием исчезающей вероятности, и сегментальное движение макромолекулы практически прекращается. Время релаксации, характеризующее скорость процессов, связанных с увеличением сегментов цепи, становится очень большим, значительно превышающим доступную нам продолжительность наблюдения.

III. ЛОКАЛЬНЫЕ ФОРМЫ ТЕПЛОГО ДВИЖЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ И ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Как показывают многочисленные исследования молекулярной релаксации полимеров, проводимые самыми различными методами, ниже температуры стеклования сохраняют подвижность отдельные группы атомов, которые чаще всего входят в состав боковой цепи, но могут быть связаны и с главной цепью^{9, 28-30}. Кинетические элементы такого рода являются значительно более короткими, а их смещения в пространстве носят качественно другой характер. Эти кинетически самостоятельные группы совершают в процессе теплового движения колебания относительно некоторых фиксированных положений равновесия^{23, 31-34}. При этом смещения локализованы в сравнительно малом объеме, т. е. кооперативность, взаимосвязанность движения данной группы с соседними звеньями той же и других макромолекул очень невелики. Вследствие малого объема релак-

сатора и сравнительно меньшей роли межмолекулярных взаимодействий энергия активации процессов, связанных с движением этих групп, мала (порядка 5—15 ккал/моль), а времена релаксации очень коротки.

Сохранение подвижности атомных групп при очень низких температурах имеет важное научное и практическое значение. В настоящее время находит свое экспериментальное подтверждение идея о том, что малая хрупкость таких полимеров, как поликарбонаты, полиамиды, полиуретаны, полиэтилен, политетрафторэтилен и их сополимеры с другими компонентами, объясняется наличием интенсивной области максимума J'' с небольшим временем релаксации. Все эти полимеры обладают способностью быстрой релаксации напряжения при низких температурах, что

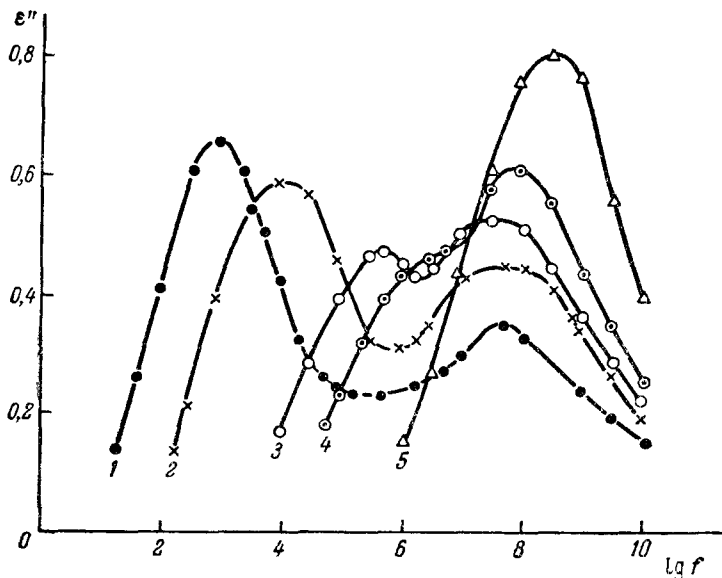


Рис. 1. Частотные зависимости коэффициента диэлектрических потерь ϵ'' полиметилакрилата.
1—37°; 2—50°; 3—60°; 4—70°; 5—90° С.

предотвращает наступление излома. Противоположными свойствами обладает полистирол — хрупкий материал, в котором затухание при низких температурах очень мало^{35, 36}. Полистирол, подвергнутый растяжению, становится менее хрупким, причем в то же время диэлектрический и механический методы улавливают появление новых областей максимума угла механических и диэлектрических потерь при низких температурах^{39, 38}.

Движение любой атомной группы, составляющей независимую кинетическую единицу, может быть изучено методом диэлектрических потерь и поляризации в очень широком диапазоне частот — от 10^{-4} до 10^{10} гц. В качестве примера на рис. 1 представлены частотные зависимости коэффициента диэлектрических потерь ϵ'' полиметилакрилата^{39 *}). На нем видны две области прохождения этой величины через максимум. При низких частотах ϵ''_{\max} (область так называемых дипольно-эластических потерь) имеет место вследствие поляризации в электрическом поле дипольной группы COO, которая устанавливается вследствие теплого

*) $\left[-\text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3}{\text{CH}} - \right]_n$

движения сегментов макромолекулы. Высокочастотная область ε''_{\max} , времена релаксации которой при температуре 37°C меньше на 5 порядков, чем τ дипольно-эластического процесса (см. рис. 1), обусловлены не ориентационной поляризацией того же диполя COO , но происходящей в результате колебательного движения небольшого кинетического радикала, характерного для стеклообразного состояния.

Как видно из рис. 2, где представлена зависимость логарифма частот максимальных значений ε'' от обратной температуры, ниже температуры

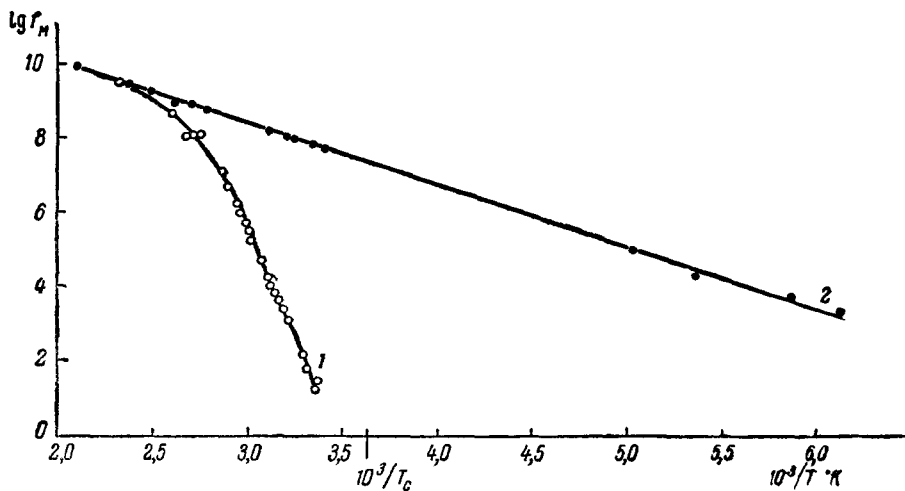


Рис. 2. Зависимость логарифма частоты максимума ε'' полиметилакрилата от обратной температуры.

1 — Дипольно-эластические потери; 2 — дипольно-радикальные потери. На оси абсцисс отмечена координата температуры стеклования.

стеклования T_g в этом полимере практически осуществляется только движение небольших кинетических единиц (T_g равна 3°C). Иными словами, ниже 3°C в исследованном диапазоне частот мы в состоянии наблюдать только область дипольно-радикальных потерь. Выше T_g этот вид молекулярного движения сосуществует с сегментальным, в котором принимают участие крупные кооперативные области. Несколько ранее сосуществование сегментального и радикального типов движения при одной и той же температуре наблюдалось для сополимеров метилметакрилата и стирола⁴⁰.

При повышении температуры времена релаксации обоих процессов экспоненциально уменьшаются, но с различной скоростью. Это объясняется тем, что соответствующие им релаксационные процессы имеют разные энергии активации. Обычно энергия активации рассчитывается по наклону графика зависимости

$$\lg f_m = \lg f_0 + \frac{U}{RT},$$

где f_m — частота максимума ε'' при данной температуре T , f_0 — число колебаний в секунду, которые совершает данная кинетическая единица, находясь в положении равновесия, U/RT — больцмановский фактор с энергией активации U .

Из рис. 2 видно, что при температурах ниже T_g и несколько превышающих ее, зависимость

$$\lg f_m = \Phi\left(\frac{1}{T}\right)$$

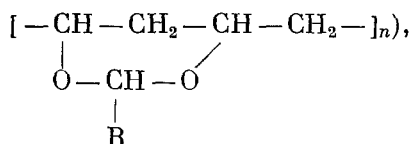
является линейной для обоих процессов. Постоянство наклона свидетельствует о том, что активационные величины не меняются с температурой, поэтому можно заключить, что объемы, в которых развиваются соответствующие процессы дипольно-эластической и дипольно-радикальной релаксации, так же как и характер меж- и внутримолекулярных взаимодействий, остаются неизменными.

Дальнейшее повышение температуры приводит к качественным изменениям в движении макромолекул. Наклон зависимости

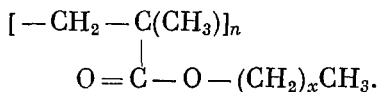
$$\lg f_M = \Phi\left(\frac{1}{T}\right)$$

дипольно-эластического процесса начинает уменьшаться, и это продолжается до полного слияния рассматриваемой зависимости с прямой, относящейся к дипольно-радикальному процессу. После этого энергия активации (т. е. наклон совмещенных прямых) остается постоянной.

Такое явление наблюдалось и ранее как диэлектрическим методом (для гомологического ряда поливинилацеталей)⁴¹



так и при измерении реальной и мнимой частей комплексной податливости гомологов полиалкилметакрилатов⁴²⁻⁴⁶



Однако удовлетворительной трактовки это явление не получило. Комплекс работ, проводимых различными методами, позволяет в настоящее время сделать некоторые выводы о характере теплового движения в полимерах при температурах, намного превышающих T_g .

Уменьшение энергии активации процесса релаксации сегментов с температурой свидетельствует о том, что кинетическая энергия главной цепи становится достаточно высокой, чтобы преодолеть влияние межмолекулярного взаимодействия, ответственного за вовлечение в сегментальное движение крупных кооперативных областей. В цитированных работах Ферри и его сотрудников проводится мысль о том, что при высоких температурах кооперативность движения имеет ближний характер. Кошпельман считает, что «истинная» энергия активации сегментального движения близка к той, которая наблюдается при очень высокой температуре и уже не зависит от ее повышения²⁴. По Бюхе, уменьшение энергии активации, наблюдаемое при введении пластификатора (при не слишком высоких температурах), объясняется экранировкой сегментов макроцепей, что приводит к уменьшению кооперативных областей²⁵.

Можно считать, что при температурах, значительно превышающих температуру стеклования, макромолекула становится в своем движении как бы «независимой» от окружающих ее соседних цепей, хотя эта «независимость» не является полной. При исследовании термомеханических зависимостей полиметилметакрилата и эластических свойств расплавов полиэтилена и полипропилена⁴⁸ показано, что при повышении температуры, если напряжения не слишком велики, можно наблюдать две области полностью обратимой высокоэластической деформации, которые резко отличаются по своему модулю. Молекулярная картина того же явления,

рассматриваемая в работах Бюхе^{25,49}, помимо чисто упругой деформации и вязкого течения, включает еще два вида высокоэластической деформации. Исходя из сегочной модели строения полимеров, Бюхе считает, что высокоэластическая деформация с большим модулем связана с изменением конформации участков макроцепи, заключенных между узлами. Такие узлы могут быть образованы различного рода захлестами, перепутанностями и контактами между цепями (рис. 3)⁵¹.

При достаточно высоких температурах высокоэластическая деформация развивается с малым модулем, и автор приписывает это явление эффекту скольжения узлов сетки. Исследования концентрированных растворов полимеров, в частности поли-*n*-бутилметакрилата, направленные на изучение поведения такого рода узлов, подтверждают, что с повышением температуры они могут диссоциировать и допускать проскальзывание цепей⁵⁰.

Высокоэластическая деформация с малым модулем может быть связана с нарушением кооперативной связи дальнего порядка, каким бы образом эта связь ни осуществлялась. Возможность высокоэластической деформации с малым модулем говорит о том, что состояние макромолекулы в блоке при высоких температурах можно уподобить концентрированному раствору полимера при умеренных температурах, когда наряду с сильным межмолекулярным взаимодействием существует очень большая подвижность макроцепей.

Учитывая широко доказанную аналогию механических и диэлектрических свойств, в основе которой лежат одни и те же процессы молекулярного движения в полимерах, высокотемпературную область высокоэластической деформации можно сопоставить с процессом диэлектрической релаксации при очень высоких температурах.

При высоких температурах, намного выше T_c , величина ϵ''_m температурной или частотной зависимости начинает уменьшаться с ростом температуры^{39, 52}. В то же время максимум коэффициента диэлектрических потерь дипольно-радикального типа обычно резко возрастает с температурой, несколько сужаясь по форме⁵³. Это дает основание предполагать, что в области высоких температур, где мы наблюдаем один слитный процесс диэлектрической молекулярной релаксации (см. рис. 1 и 2), преобладающая доля диэлектрических потерь может быть отнесена на счет процесса дипольно-радикального типа.

Использование сдвиговой механической податливости полиэтилметакрилата⁴² и полибутилметакрилата⁴³ приводит к противоположному выводу: в высокотемпературной области единый процесс молекулярной релаксации почти целиком связан с сегментальным движением цепи и приписывается так называемой α -дисперсии — аналогу дипольно-эластических потерь.

Однако эти на первый взгляд противоречивые заключения легко согласуются, если учесть, что увеличение кинетической энергии цепи с повышением температуры позволяет преодолевать не только межмолекулярные взаимодействия, ответственные за кооперативность сегментального движения, но и внутримолекулярные. Результатом последнего

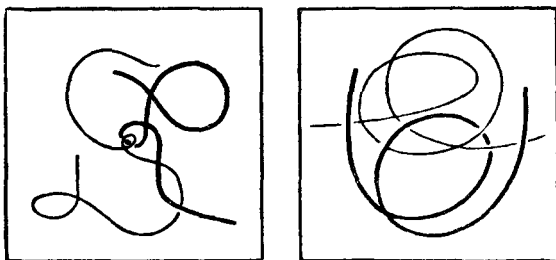
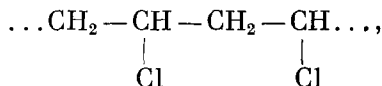


Рис. 3. Схема возможных примеров захлестов и перепутанностей макроцепей полимеров.

является увеличение кинетической гибкости цепи и вытекающее из этого укорочение кинетического сегмента.

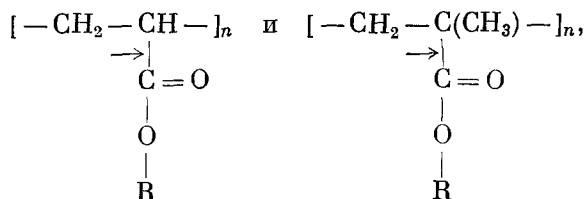
Механическая деформация полимерных материалов значительно сильнее связана со свойствами основной углеродной цепи, чем со строением бокового привеска монозвена. Возрастание гибкости главной цепи при высоких температурах прежде всего должно иметь своим следствием увеличение числа доступных ей конформаций, следовательно, рост той высокоэластической деформации, которая может быть достигнута при постоянном напряжении и данных временных условиях. Следовательно, при температурах, намного превышающих T_c , высокоэластическая деформация при переменном механическом нагружении связана с кинетическими свойствами главной цепи, которая осуществляет свои конформационные превращения посредством движения коротких сегментов.

Особенностью диэлектрического метода исследования релаксационных процессов является то, что центрами приложения внешнего воздействия (т. е. электрического поля) являются полярные группы, входящие в состав каждой мономерной единицы. Полярные группы могут быть жестко связаны с главной цепью (например, в поливинилхлориде), могут быть присоединены непосредственно к главной цепи ($C=O$ в полиэтилене или в полиалкилакрилатах и полиалкилметакрилатах), иногда же полярной группой оканчивается более или менее длинная боковая цепочка, т. е. полярная группа оказывается значительно удаленной от главной цепи. В зависимости от положения диполя относительно главной цепи меняется связанность ориентационного движения боковой полярной группы в электрическом поле с главной цепью. Очевидно, что диполь CCl в поливинилхлориде



в состав которого входит углерод основной цепи, и в стеклообразном состоянии может смещаться только при участии некоторого отрезка главной цепи. Естественно, что такой процесс дипольно-радикальной релаксации имеет некоторые черты, свойственные закономерностям дипольно-эластических потерь (например, времена релаксации уменьшаются при введении низкомолекулярного пластификатора⁵⁴), но он может наблюдаться значительно ниже температуры стеклования. Следовательно, этот процесс не связан с тепловым движением сегментов цепи.

Второй тип присоединения полярной группы к боковой цепи — пример полиалкилакрилатов и полиалкилметакрилатов (структурные формулы молекулярной единицы, соответственно:



где $R = CH_3$ — метил, $-CH_2CH_3$ — этил, $-(CH_2)_2CH_3$ — пропил и т. д.) дает меньшую зависимость движения диполя от основной цепи. Введение пластификатора уже не влияет на τ дипольно-радикальных потерь⁵⁵. Тем не менее связанность движения бокового радикала с главной цепью остается достаточно сильной. Взаимовлияния углеродного атома главной цепи и химически связанного с ним углерода, входящего в состав карбо-

нильной группы $C=O$, совершенно очевидно из того, что вращение вокруг связи $C-C$ (отмеченной стрелкой) не является свободным даже при высоких температурах (выше T_c). В противном случае мы не смогли бы наблюдать сколько-нибудь значительной области дипольно-эластических потерь, так как основная цепь не содержит непосредственно связанных с ней полярных групп. Начало движения сегментов не могло бы вызвать дополнительную ориентационную поляризацию бокового диполя, и она была бы уже максимально завершена при более низких температурах и коротких временах.

Дипольно-радикальный процесс в полиметилметакрилате (область $tg \delta_{max}$) имеет место при температурах более высоких, чем он обычно наблюдается в полимерах винилового ряда. Следовательно, времена релаксации его относительно велики. Энергия активации составляет 21 ккал/моль — тоже необычно высокая величина для дипольно-радикальных потерь или аналогичных им механических потерь. Для полиметилакрилата, строение которого отличается только заменой группы CH_3 , присоединенной к главной цепи, на атом водорода, и энергия активации, и времена релаксации^{52, 56} имеют гораздо меньшие значения. Следовательно, можно сделать заключение о тормозящем влиянии метильной группы на колебательное движение кинетического радикала, несущего диполь бокового привеска.

Сополимеризация метилметакрилата с метилакрилатом, т. е. замещение некоторого количества CH_3 -групп главной цепи водородом, увеличивает подвижность бокового радикала метилметакрилата, о чем свидетельствует понижение значений энергии активации и τ ²⁸. Сополимеризация метилметакрилата со стиролом дает точно такой же результат⁴⁰, так как при этом мы «замещаем» часть метильных групп основной цепи атомами водорода. Введение массивных боковых привесков, фенильных колец, тормозящего влияния на движение боковых радикалов метилметакрилата не производит. Следовательно, кинетический радикал образуется боковой группой метилметакрилата и ближайшими по цепи группами, причем его подвижность определяется не взаимодействием боковых цепочек, а локальной гибкостью основной цепи, которая меняется вследствие стерического торможения, вносимого метильной группой. Подтверждением этого вывода может служить тот факт, что введение звеньев стирола в цепь метилакрилата не влияет ни на времена релаксации дипольно-радикальных потерь, ни на их энергию активации^{57, 49}. Сказанное иллюстрируется рис. 4, где представлены зависимости

$$\lg f_m = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$$

($f_m = 1/2\pi\tau$) дипольно-радикальных потерь метилметакрилата, метилакрилата и их сополимеров со стиролом.

Столь сильное значение метильной группы главной цепи с точки зрения кинетических свойств последней может быть продемонстрировано примером исследования дипольно-эластических потерь сополимеров метилметакрилата со стиролом⁴⁰. На рис. 5 (I) представлены зависимости $tg \delta$ дипольно-эластических потерь сополимеров от весового содержания метилметакрилата. Из рис. 5 видно, что сополимеризация стирола с метилметакрилатом, несмотря на уменьшение концентрации диполей, повышает максимальную величину $tg \delta$ дипольно-эластических потерь. В сополимере с 60% метилметакрилата $tg \delta_{max}$ достигает предельно высокого значения, а затем снова падает. Рост величины $tg \delta_{max}$ при небольшом содержании стирола связан с уменьшением числа CH_3 -групп основной цепи, что снижает заторможенность ориентационного движения диполя

в электрическом поле в процессе сегментального движения макромолекулы. При большем содержании стирола начинает проявляться эффект уменьшения концентрации полярных групп и $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ падает. Аналогичная

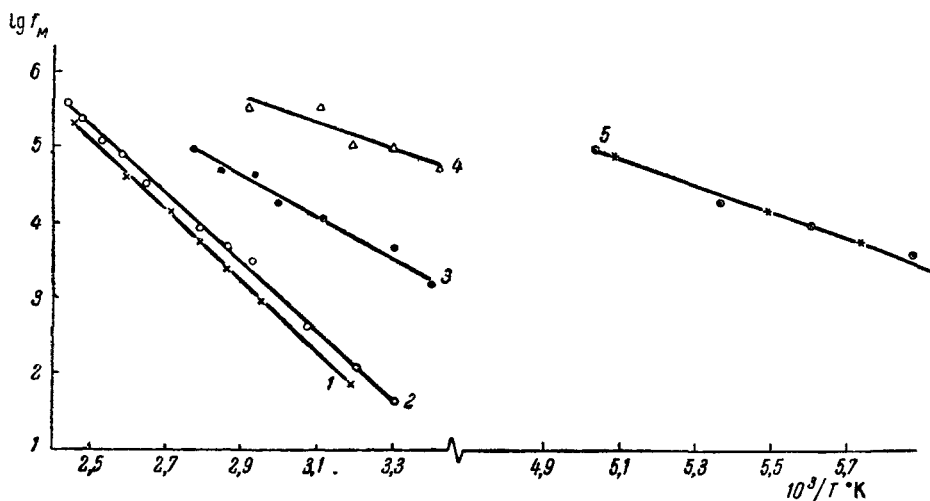


Рис. 4. Зависимость логарифма f_M от обратной температуры дипольно-радикальных потерь для сополимеров стирола с метилметакрилатом (ММА) и метилакрилатом (МА). 1—100% ММА; 2—80,5% ММА; 3—55,5% ММА; 4—40,5% ММА; 5—100% МА и 49% МА. (Указано весовое содержание полярной компоненты.)

зависимость для сополимеров метилакрилата со стиролом (рис. 5 (2)) показывает, что уменьшение величины $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ дипольно-эластических потерь является линейной функцией только

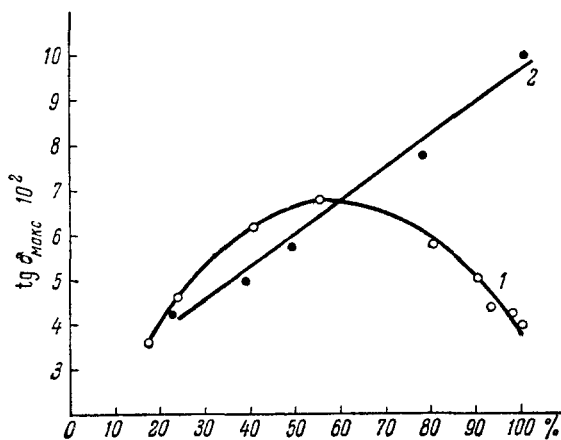


Рис. 5. Зависимость $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ дипольно-эластических потерь сополимеров стирола с метилметакрилатом (1) и метилакрилатом (2) от весового содержания полярной компоненты.

концентрации полярного компонента, а гибкость основной цепи существенно не меняется. Отсутствие тормозящего влияния изменения концентрации фенильных колец может быть обусловлено, согласно заключению Адама, большой свободой вращения относительно связи $\text{C}_{\text{фенил}} - \text{C}_{\text{гл. цепь}}$ ^{21, 58}.

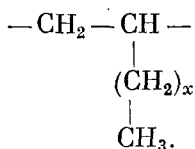
Тормозящим влиянием метильной группы главной цепи может быть объяснено различие свойств кинетического радикала полиметилметакрилата и полиметилакрилата при удлинении боковой цепи, т. е. при переходе к более высоким гомологам этих рядов ^{28, 52, 55, 59-60}. Удли-

нение боковой цепи на 2—3 метиленовых звена в ряду полиметилметакрилата (т. е. переход к полибутилметакрилату) не меняет заметно время релаксации и энергию активации дипольно-радикальных потерь. Аналогичное изменение бокового привеска в ряду полиметилакрилата, наобо-

рот, существенно сдвигает область $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ дипольно-радикальных потерь в сторону низких температур, вследствие уменьшения наивероятнейшего времени релаксации, и снижает энергию активации. По-видимому, удлинение боковых цепей, увеличивая свободный объем⁶¹, раздвигает основные цепи и уменьшает межмолекулярное взаимодействие. Снижение T_c свидетельствует об увеличении подвижности главной цепи. Если принять, что кинетический радикал включает небольшой отрезок основной цепи, то условия его движения также должны быть облегчены. Именно это и вызывает эффект уменьшения τ и энергии активации дипольно-радикальных потерь в ряду полиметилакрилата. Отсутствие этого эффекта в случае первых представителей ряда полиметилметакрилата следует приписать преобладанию тормозящего цепь влияния CH_3 -групп главной цепи, которое определяет ее кинетические свойства. Оно сглаживается по мере возрастания номера гомолога, так как у старших гомологов температурно-частотные координаты области дипольно-радикальных потерь, очевидно, не совпадают с таковой для первых трех представителей ряда.

На основании изложенных экспериментальных фактов можно сделать вывод о том, что граница кинетического радикала в стеклообразном состоянии выходит за пределы бокового привеска и включает некоторое количество углеродных атомов главной цепи. Обобщая результаты диэлектрических и динамических механических исследований гомологического ряда полиметилметакрилата, Ферри также пришел к выводу, что для объяснения наблюдаемых закономерностей дипольно-радикальных потерь необходимо постулировать кооперацию соседних с боковой цепью участков скелета макромолекулы, особенно если боковая цепь коротка⁴.

Аналогичное заключение было сделано при изучении релаксационного процесса (динамический механический метод), связанного с подвижностью боковых групп в стеклообразном состоянии в полиолефинах, структурная формула монозвена которых имеет следующий вид:



В полиолефинах наличие пика $\text{tg } \delta$ (или J'') при 150°K нельзя объяснить только изменением конфигурации боковых групп, считая главную цепь полностью выключенной из молекулярного движения в стеклообразном состоянии.

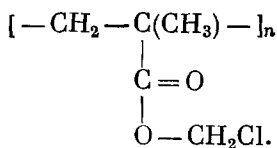
Таким образом, необходимо признать, что и в стеклообразном состоянии, когда общая конформация главной цепи заморожена, она сохраняет локальную подвижность, участвуя в молекулярном движении вместе с прилежащим участком боковой цепи. Однако амплитуда колебаний такого кинетического радикала относительно равновесного положения будет небольшой. С переходом в высокоэластическое состояние этот вид движения сохраняется, но на него накладывается второй — движение сегментов цепи, кооперированное с сегментами соседних макромолекул. При этом, в случае использования метода диэлектрических потерь и поляризации, полярная группа, кроме ориентации в процессе колебательного движения, может совершать и некоторые повороты относительно оси, совпадающей с направлением главной цепи²⁸. Этот вид переходов, сопровождаемый изменением конфигурации основной цепи, ответствен за появление области максимума дипольно-эластических потерь или α -процесс динамических механических потерь.

При высоких температурах кинетическая энергия цепи становится достаточной для преодоления межмолекулярных взаимодействий и разрушения кооперативных связей дальнего порядка. В то же время прогрессирующая вследствие усиления свободы внутреннего вращения гибкость основной цепи влечет за собой укорочение кинетического сегмента. При этом возможно создание условий, когда длина кинетического сегмента основной цепи может сравняться с длиной кинетического радикала (считая число углеродных атомов только главной цепи), т. е. стать тождественной ему. В этих условиях, которые создаются только при температурах, значительно превышающих T_c , наблюдается совпадение характеристик процессов дипольно-радикальной и дипольно-эластической релаксации, которое было показано на рис. 2. В пользу этого говорит также слияние релаксационных процессов, наблюдаемых методом механических динамических потерь.

Таким образом, во всей доступной области температур движение группы, если она соединена непосредственно с главной цепью, кооперировано с локальными перемещениями главной цепи, и при очень, высоких температурах его закономерности совпадают с кинетическими свойствами основной углеродной цепи.

В заключение следует рассмотреть третий вид молекулярного движения в полимерах — дипольно-радикального типа, которое присуще кинетическим радикалам, удаленным от главной цепи. Примером такой кинетической единицы может быть конечная группа достаточно длинного бокового привеска. Синнот наблюдал движение CH_3 - и CH_2CH_3 -групп, которыми оканчиваются боковые цепи полиметилметакрилата и полиэтилметакрилата, соответственно методами механических динамических потерь и ядерного магнитного резонанса. Данный вид молекулярной релаксации наблюдался при изучении механических динамических потерь полиалкилметакрилатов²⁹.

Было установлено, что независимое движение конечной группы боковой цепи возможно, если за группой $\text{OC} = \text{O}$, движение которой в сильной степени коррелировано основной цепью, следует цепочка по крайней мере из трех метиленовых групп. Так, этот вид релаксации наблюдался у старших гомологов ряда, начиная с полипропилметакрилата. Использование диэлектрического метода при изучении полигалогенпроизводных алкилметакрилатов, концы боковых цепей которых «помечены» полярной группой CCl , дало возможность установить, что этот вид молекулярного движения может наблюдаться диэлектрическим методом уже для поли- α -хлорметилметакрилата, который является структурным аналогом полиэтилметакрилата⁶⁵:



Следовательно, гибкость боковой цепочки полимеров ряда алкилметакрилатов с одной метиленовой группой достаточна для ее участия в молекулярном движении двояким образом, что имеет своим следствием появление двух областей диэлектрических потерь дипольно-радикального типа (рис. 6) (при $-100 \div -120^\circ$ и при $+20 \div 40^\circ \text{C}$). Однако, как видно из рис. 6, значение $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ низкотемпературных потерь поли- α -хлорметилметакрилата по сравнению с последующими гомологами этого ряда почти в четыре раза ниже. Кроме того, по мере роста номера гомолога область максимума $\text{tg } \delta$ смещается к более низким температурам. Это значит, что

времена релаксации рассматриваемого процесса уменьшаются. Следовательно, удлинение цепочки метиленовых групп в боковом радикале ослабляет внутримолекулярную корреляцию, существующую между концевым участком бокового привеска и группой $C=O$, движение которой

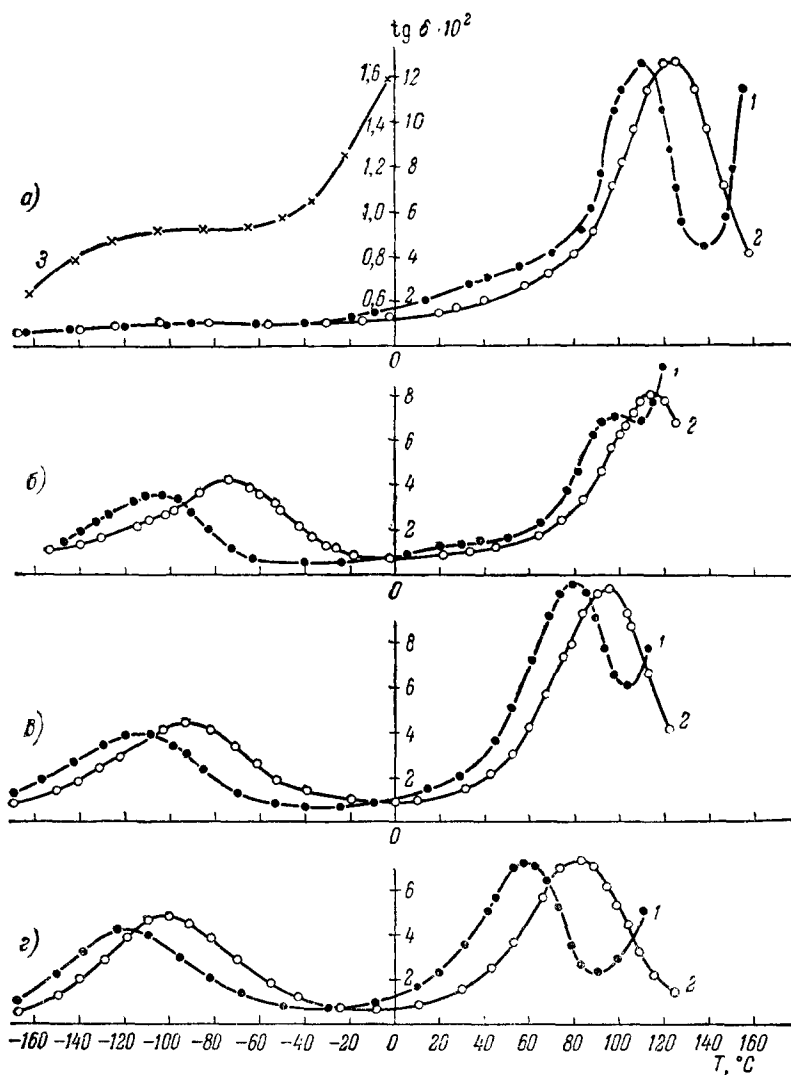


Рис. 6. Зависимости $\text{tg } \delta$ от температуры поли- α -хлорметилметакрилата (а), поли- β -хлорэтилметакрилата (б), поли- γ -хлорпропилметакрилата (в) и поли- δ -хлорбутилметакрилата (г).

1—400 гц; 2—10 кгц; 3—400 гц. Масштаб кривой 3 отложен с левой стороны оси ординат.

в свою очередь кооперируется с основной цепью. Таким образом, в поли- α -хлорметилметакрилате существует движение кинетического радикала, образованного конечной полярной группой, и его подвижность возрастает по мере удлинения алифатической части боковой цепи.

Сказанное выше имело своей целью показать, что молекулярное движение в полимерах представляет собой весьма сложный процесс. И сегментальное движение макромолекул, и локальное движение формы,

которые развиваются в сравнительно небольших объемах и существуют при температурах как ниже, так и выше температуры стеклования, зависят от химического состава и структуры моновена, от способа укладки цепей и температуры. В отличие от низкомолекулярных веществ, для которых изменение форм теплового движения связано только с температурой и происходит в точках фазовых переходов, в полимерах, наряду с температурой, первостепенное значение имеет фактор времени. Смена форм теплового движения в полимере не сопровождается изменением агрегатного состояния, а всецело определяется температурно-временными условиями эксперимента.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Кобекко, Аморфные вещества, М., Изд-во АН СССР, 1952.
2. Г. И. Скайави, Физика диэлектриков (Область слабых полей), М., Гостехиздат, 1949.
3. A. Curtis, J. Chem. Phys. **36**, No. 12 (1962).
4. J. D. Ferry, S. Strella, J. Coll. Sci. **13**, 459 (1958).
5. E. R. Fitzgerald, J. D. Ferry, J. Coll. Sci. **8**, 1 (1953).
6. L. W. Holdroyd, R. S. Codrington, B. A. Mrowka, E. Guth, J. Appl. Phys. **22**, 696 (1951).
7. A. Odajima, J. Sohma, M. Koike, J. Phys. Soc. Japan **12**, 272 (1957).
8. W. P. Slichter, Makromol. Chem. **34**, 67 (1957).
9. J. H. Sauer, A. E. Woodward, Revs. Mod. Phys. **32**, 88 (1960).
10. H. S. Gutowsky, G. E. Pake, J. Chem. Phys. **18**, 162 (1950).
11. J. G. Powles, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. **23**, 1692 (1955).
12. N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
13. T. Kawai, M. Sasaki, A. Hirai, T. Hashi, A. Odajima, J. Phys. Soc. Japan **15**, 1700 (1960).
14. C. W. Wilson, G. E. Pake, J. Chem. Phys. **27**, 115 (1957).
15. H. S. Gutowsky, A. Saika, M. Takeda, D. E. Woessner, J. Chem. Phys. **27**, 534 (1957).
16. E. L. Hahn, Phys. Rev. **80**, 580 (1950).
17. В. Н. Цветков, Ж. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева **6**, 428 (1961).
18. A. H. Willbourn, Trans. Farad. Soc. **54**, 717 (1958).
19. H. Schott, J. Appl. Polym. Sci. **6**, S29 (1962).
20. D. J. Plazek, W. Dannhauser, J. D. Ferry, J. Coll. Sci. **16**, 101 (1961).
21. G. Adam, Koll. Z. **180**, 11 (1962).
22. H. Thurn, F. Wirstlin, Koll. Z. **145**, 133 (1956).
23. T. Tanaka, Y. Ishida, J. Phys. Soc. Japan **15**, 260 (1960).
24. J. Koppelman, Koll. Z. **144**, 12 (1955).
25. F. Voesehe, J. Appl. Phys. **26**, 738 (1955).
26. F. Voesehe, J. Appl. Phys. **24**, 423 (1953).
27. Ю. Я. Готлиб, Укр. фіз. ж. **7**, 709 (1962).
28. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи химии **30**, 895 (1961).
29. E. A. W. Hoff, D. W. Robinson, A. H. Willbourn, J. Polym. Sci. **18**, 161 (1955).
30. K. M. Sinnott, J. Polym. Sci. **42**, 3 (1960).
31. Y. Ishida, K. Yamafuji, Koll. L. **177**, 97 (1961).
32. K. Yamafuji, J. Phys. Soc. Japan **15**, 2295 (1960).
33. Ю. Я. Готлиб, Р. М. Салихов, Физ. тв. тела **4**, 1166 (1962).
34. Ю. Я. Готлиб, Р. М. Салихов, Физ. тв. тела **4**, 2461 (1962).
35. K. H. Illers, H. Breuer, Koll. Z. **176**, 110 (1961).
36. H. Thurn, Ergebn. Naturwiss. **31**, 224 (1959).
37. K. Huff, F. H. Müller, Koll. Z. **153**, 5 (1957).
38. F. H. Müller, F. Krum, K. Huff, Koll. Z. **152**, 74 (1957).
39. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Физ. тв. тела **5**, № 7, 1917 (1963).
40. Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, Высокомолекуляр. соед. **1**, 563 (1959).
41. П. Ф. Веселовский, Изв. Томского пол. ин-та **91**, 399 (1956).
42. J. D. Ferry, W. C. Child, R. Zand, D. M. Stern, M. L. Williams, R. F. Landell, J. Coll. Sci. **12**, 53 (1957).
43. W. C. Child, J. D. Ferry, J. Coll. Sci. **12**, 327 (1957).
44. S. Strella, R. Zand, J. Polym. Sci. **25**, 97 (1957).

45. S. Strella, R. Zand, J. Polym. Sci. **25**, 105 (1957).
 46. W. Dannhauser, W. C. Child, J. D. Ferry, J. Coll. Sci. **13**, 103 (1958).
 47. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, *Высокомолекулярное соединение*, **3**, 1698 (1961).
 48. R. McCord, M. Bruce, Mod. Plast. **39**, 116 (1961).
 49. F. Vuesche, J. Appl. Phys. **24**, 423 (1953).
 50. T. E. Newlin, S. E. Lovell, P. R. Saunders, J. Coll. Sci. **17**, 10 (1962).
 51. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, New York, 1961.
 52. Y. Ishida, M. Matsuо, K. J amafuji, Koll. Z. **180**, 108 (1962).
 53. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, *ЖТФ* **28**, 137 (1958).
 54. R. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 378 (1941).
 55. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Д. А. Дмитроченко, *ЖТФ* **26**, 1924 (1956).
 56. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, *Высокомолекулярное соединение*, **1**, 542 (1959).
 57. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, *Высокомолекулярное соединение*, **5**, 1085 (1963).
 58. G. Adam, Koll. Z. **172**, 132 (1960).
 59. Г. П. Михайлов, *Makromol. Chem.* **35**, 26 (1960).
 60. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, *Высокомолекулярное соединение*, **4**, 1071 (1962).
 61. H. Fujita, A. Kishimoto, J. Coll. Sci. **13**, 418 (1958).
 62. A. E. Woodward, J. A. Sauer, R. A. Wall, J. Polym. Sci. **50**, 117 (1961).
 63. K. M. Sinnott, J. Polym. Sci. **35**, 273 (1959).
 64. K. M. Sinnott, *SPE Trans.*, No. 1 (1960).
 65. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, *Высокомолекулярное соединение*, **8** (1964).
-

