

УДК 541.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Л. КОВАРСКИЙ, А. М. ВАССЕРМАН, А. Л. БУЧАЧЕНКО

**ПРИМЕНЕНИЕ ПАРАМАГНИТНОГО ЗОНДА
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗМОРАЖИВАНИЯ СЕГМЕНТАЛЬНЫХ
ДВИЖЕНИЙ В ПОЛИМЕРАХ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 26 XII 1969)

Стабильные радикалы широко применяются в качестве парамагнитных зондов (п.м.з.) для исследования структуры и молекулярных движений в жидкостях и полимерах (1-7). Идея зонда очень проста и состоит в том, что частота вращательных и трансляционных движений парамагнитного зонда, измеряемая методом э.п.р., определяется интенсивностью сегментальных движений в полимерной матрице (3, 7). Таким образом, зонд является молекулярным информатором о физической структуре полимера и интенсивности молекулярных движений в нем.

Здесь предлагается новый вариант метода п.м.з., основанный на анализе температурных кривых размораживания. Температурные кривые гибели активных радикалов в замороженных жидкостях и полимерах ранее приобрели большую популярность в радиационной химии (8). Однако ряд трудностей (необратимая гибель радикалов, узкие температурные диапазоны гибели, технические трудности) сильно ограничивали возможности метода, и интерес к нему был потерян.

Смысл предлагаемого варианта метода п.м.з. заключается в том, что измеряются кривые размораживания стабильных азотокислых радикалов в различных матрицах. При низких температурах спектр э.п.р. этих радикалов имеет характерный вид (рис. 1а) за счет уши-

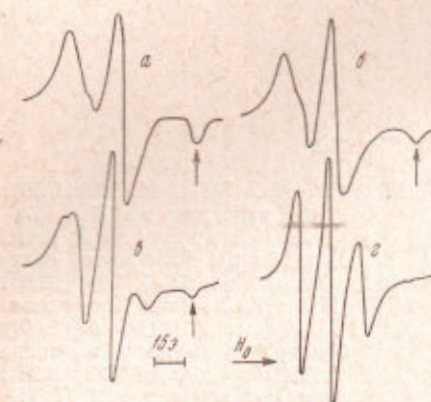
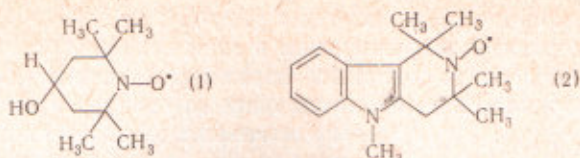


Рис. 1. Спектры э.п.р. радикала 1 в НК при разных температурах (°K): а — 203°, б — 223°, в — 243°, г — 263°. Стрелкой отмечена компонента спектра, по изменению интенсивности которой получены кривые размораживания

рения линий азотной с.т.с. анизотропной частью сверхтонкого и зеемановского взаимодействия. Такой спектр соответствует замороженным радикалам (частота вращения их $< 10^7$ сек⁻¹); при повышении температуры относительная доля замороженных радикалов уменьшается и появляются радикалы размороженные (с частотой вращения $\geq 10^8$ сек⁻¹). Зависимость относительной доли замороженных радикалов от температуры есть кривая размораживания; поскольку при этом концентрация радикалов не изменяется, кривые размораживания полностью обратимы.

На рис. 2 приведены интегральные и дифференциальные кривые размораживания вращательного движения радикалов 1 и 2 в ряде жидкостей и полимеров.



Можно отметить следующие особенности кривых размораживания.

1. В жидкостях (*n*-декан, глицерин) размораживание вращательного движения радикала-зонда 1 начинается при температурах на 60–70° ниже точки плавления, в натуральном каучуке (НК) и полидиметилсилоксане — вблизи точки стеклования.

2. Ширина температурного интервала размораживания даже в жидкостях велика и составляет 30–35°. В аморфных полимерах она еще больше и максимальна в изотактическом полипропилене. Ширина интервала размораживания в полимерах ΔT определяется двумя величинами: а) шириной спектра времен корреляции сегментальных движений; б) энергией активации сегментальных движений. Чем шире спектр времен корреляции, тем шире интервал размораживания; обратное соотношение должно наблюдаться для энергии активации: чем выше энергия активации, тем быстрее

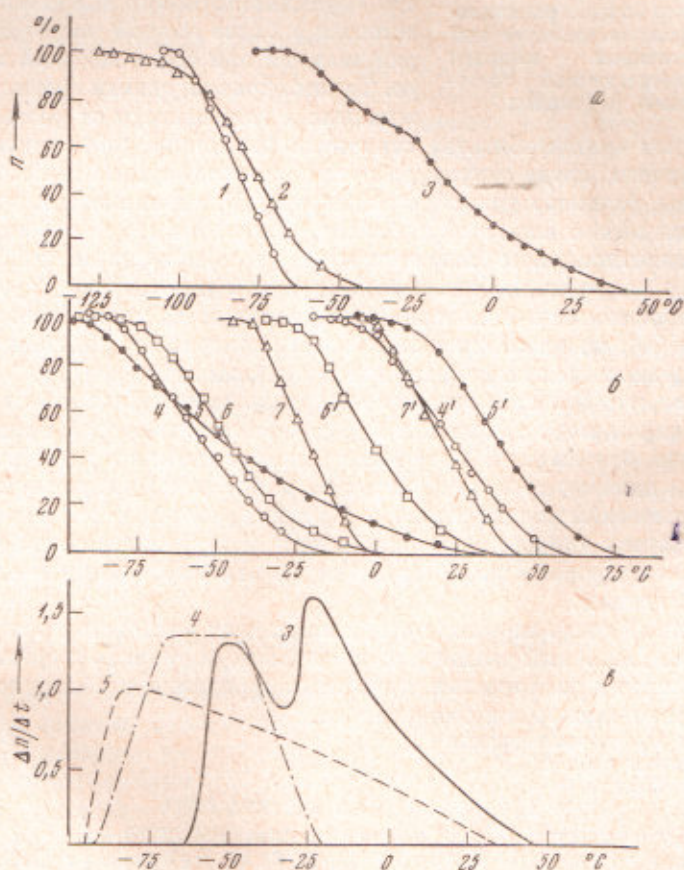


Рис. 2. Кривые размораживания азотокислых радикалов. Зависимость относительного количества «замороженных» радикалов (n) от температуры (а и б), в — дифференциальная кривая. 1 — *n*-декан, 2 — НК, 3 — термоэластопласт, 4 — ПП атактический, 5 — ПП изотактический, 6 — полидиметилсилоксан, 7 — глицерин. Цифры без штрихов относятся к зонду 1, со штрихами — к зонду 2.

скорость размораживания и уже интервал размораживания ΔT . Эффективные энергии активации уменьшаются в ряду $ПП > НК > \text{полидиметилсилоксан}$ (3). Интервал размораживания в этом же ряду также уменьшается (рис. 2). Это означает, что основным параметром, определяющим ширину интервала размораживания, является ширина спектра времен корреляции



Рис. 3. Спектр э.п.р. радикал-зонда 1 в термоэластопласте при 20°С. Пунктиром выделен спектр, соответствующий «замороженным» радикалам

характеризуют «масштабность» сегментальных движений в полимерах.

В тех случаях, когда структура полимера неоднородна и имеются области или фазы, различающиеся по молекулярной подвижности, кривые размораживания имеют сложный характер. Так например, в термоэластопласте — дивинилстирольном блоксополимере с содержанием стирола около 28%, кривая размораживания имеет двухступенчатый характер (рис. 2). Такая «гетерофазность» сополимера подтверждается также спектром э.п.р. зонда 1 при 20°: он является наложением спектров от радикалов в двух фазах, различающихся по молекулярной подвижности (рис. 3).

Возможно, что большая ширина интервала размораживания в изотактическом полипропилене также связана с «гетерофазностью» полимера.

Интересно, что ширина интервала размораживания для большинства жидкостей и полимеров не зависит от размеров зонда (исключением является изотактический полипропилен). Причина этого пока не ясна; очевидно лишь, что формы кривых размораживания и их зависимости от размеров зонда связаны с формой распределения времен корреляции и ее температурным поведением.

Иложенный здесь вариант метода п.м.з. дает возможность изучать размораживание движений различных масштабов, оценивать и сравнивать качественно ширину распределения времен корреляции и обнаруживать «гетерофазность» полимеров и сополимеров.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Л. Бучаченко, Л. Т. Троицкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, № 4, 602. ² Н. Я. Бубен, В. Г. Никольский, В. И. Трофимов, ЖСХ, № 7, 610 (1966). ³ А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко и др., Высокомолек. соед., 10А, 1930 (1968). ⁴ A. M. Wasserman, A. L. Buchachenko et al., European Polymer J., 5, Suppl., 473 (1969). ⁵ A. L. Buchachenko, A. M. Wasserman, A. L. Kovarskii, Intern. J. Chem. Kinetics, 1, 361 (1969). ⁶ В. Б. Стрюков, Э. Г. Розанцев, Высокомолек. соед., 10А, 616 (1968). ⁷ В. Б. Стрюков, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., 11А, 419 (1969). ⁸ В. В. Воеводский, Физика и химия элементарных химических процессов, «Наука», 1969.