

УСПЕХИ ХИМИИ

т. XXX

1961 г.

Вып. 7

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ПОЛИМЕРАХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Г. П. Михайлов и Т. И. Борисова

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	895
II. Влияние строения макроцепи полимеров на молекулярную релаксацию	898
1. Сополимеры метилметакрилата и метилакрилата со стиролом	898
2. Сравнение релаксационных свойств атактических и изотактических по- лимеров	904
3. Сложные полиефиры	905
III. Влияние строения мономерного звена макромолекулы на молекулярную ре- лаксацию полимеров	908

I. ВВЕДЕНИЕ

В полимерах, в силу особенностей их строения, молекулярная релаксация как процесс, характеризующий установление статистического равновесия, является одним из основных факторов, определяющих механические, электрические и другие свойства¹.

В настоящее время в литературе имеется большой экспериментальный материал, который посвящен изучению процессов релаксации в полимерах как диэлектрическим, так и механическим методом. На основе этих данных делается ряд заключений о природе и механизме релаксации. Это производится путем сопоставления строения макромолекул с температурно-частотными зависимостями диэлектрических и механических потерь, характеризуемых тангенсом угла потерь $\operatorname{tg}\delta$ и диэлектрической проницаемостью ϵ' (или модулем упругости в случае исследования механических свойств).

Установлено, что для высокополимеров характерно наличие нескольких процессов молекулярной релаксации, которые обусловлены тепловым движением различного рода кинетических единиц. Такими кинетическими единицами могут быть участки основной цепи полимера — сегменты, боковые радикалы или просто те или иные группы атомов, которые участвуют в тепловом движении как независимые элементы. Каждая из таких кинетических единиц может описываться своим наиболее вероятнейшим временем релаксации τ , причем кинетические единицы одного рода, находясь в сложном молекулярном взаимодействии с их окружением, могут давать спектр времен релаксации.

Однако необходимо отметить, что в настоящее время не существует сколь-нибудь строгой теории молекулярной релаксации в полимерах. Поэтому единственный способ, позволяющий сделать обобщающие выводы, заключается в сопоставлении строения полимера с названными свойствами.

Особенность релаксации, наблюдаемой диэлектрическим методом, определяется тем, что энергия электрического поля, приложенного к полимерному образцу, рассеивается главным образом на релаксаторах, содержащих полярные группы.

Диполи, участвуя в тепловом движении, приобретают преимущественную ориентацию в направлении электрического поля. Вследствие

этого на частотной (или температурной) зависимости $\text{tg}\delta$ полимеров проявляются, как правило, две области, где значение $\text{tg}\delta$ проходит через максимум. Одновременно резкие изменения претерпевает и величина диэлектрической проницаемости, возрастаая с повышением температуры и падая с увеличением частоты.

Молекулярная релаксация, наблюдаемая методом диэлектрических потерь и поляризации, может быть разделена на два основных типа: релаксацию полярных радикалов или полярного монозвена макромолекулы, и релаксацию тех же полярных радикалов вместе с участками главной цепи, т. е. релаксацию сегментов¹.

Это установлено для полимеров самого разнообразного строения, линейных и разветвленных, содержащих циклы в цепи, частично закристаллизованных и полностью аморфных (например, полимеры винилхлорида, метилметакрилата и его гомологов, метилакрилата и его гомологов, эфиров целлюлозы, карбонатов, амидов и др.).

В большинстве работ, посвященных изучению дипольных диэлектрических потерь, проводится мысль о том, что один тип релаксации, связанный с подвижностью боковых полярных радикалов, или, в соответствии с принятой у нас терминологией — дипольно-радикальные потери — может наблюдаться лишь в определенном интервале температур, соответствующем стеклообразному состоянию полимера, тогда как второй, — так называемые дипольно-эластические потери, — только в полимерах выше температуры стеклования T_c . Это вызвано, вероятно, тем, что для $\text{tg}\delta$ и ϵ' чаще всего применяются поля таких частот, которые соответствуют временам релаксации τ дипольно-радикальных потерь при температурах ниже T_c , а дипольно-эластических — выше T_c . Однако в случае полиметилметакрилата нам удалось наблюдать дипольно-радикальные потери при частоте 5 мгц при 190°, т. е. на 85° выше T_c ^{2, 3}.

Таким образом, можно считать, что дипольно-радикальные потери не являются особенностью релаксации стеклообразного состояния полимеров, а, как и следовало ожидать, могут наблюдаться в каучукоподобном состоянии, если период приложенного поля сравним со временем релаксации данного вида потерь при данной температуре.

В то же время для ряда полимеров — галоидстиролов — пока еще не удалось в диапазоне частот от 10 до 10¹⁰ герц выявить сколько-нибудь заметного наличия дипольно-радикальных потерь⁴. По-видимому, молекулярные силы, обусловленные взаимодействием фенильных колец, настолько велики, что ориентация диполя ССІ в электрическом поле в данном температурно-частотном интервале практически не осуществляется.

В пользу этого предположения говорят и данные по исследованию релаксации методом диэлектрических потерь, которые получены Мюллером и Хуффом при изучении растянутых пленок полистирола, для которых ниже T_c были обнаружены диэлектрические потери, имеющие максимумы⁵. Раастяжение полистирола разрывляет структуру полимера, увеличивая тем самым подвижность фенильных радикалов.

Таким образом, дипольно-радикальные потери, наблюдаемые в высокополимерах, отражают тот процесс молекулярной релаксации, который обусловлен движением боковых полярных групп, когда основная цепь остается неподвижной в течение времени наблюдения (т. е. в течение времени, сравнимого с периодом колебаний приложенного поля). Этим определяются закономерности, характерные для дипольно-радикальных потерь. Например, температурно-частотное положение $\text{tg}\delta_{\max}$ (или ϵ''_{\max}) потерь этого вида не зависит от присутствия низкомолекулярных примесей (внешняя пластификация)⁶, а также от растяжения образца⁷. Внутренняя пластификация (сополимеризация), как будет

показано ниже, может давать различный эффект в зависимости от того, как меняется подвижность бокового полярного радикала.

Если период приложенного поля достаточно велик, то при определенных температурах можно наблюдать дипольно-эластические потери, которые обусловлены перемещением участков главной цепи вместе с полярными привесками, т. е. связаны с сегментальным тепловым движением в полимере. Естественно, что закономерности, присущие данному виду потерь, будут определяться особенностями релаксации соответствующего набора кинетических единиц. Такие кинетические единицы (сегменты) не могут быть очень длинными. В работе Вильборна показано, что в случае линейных полимеров сегмент может состоять из 3—4 метиленовых групп⁸.

Изучение релаксационных процессов в растворенных и неразветвленных полимерах⁹ не выявило никаких существенных различий между ними. Это также говорит о том, что кинетические единицы значительно короче, чем расстояния между точками ветвления, так что последнее не оказывается на подвижности сегментов.

Положение $\text{tg}\delta_{\max}$ дипольно-эластических потерь в зависимости от частоты и температуры сильно меняется при введении низкомолекулярных веществ. При этом времена релаксации соответствующего процесса уменьшаются. В обратном направлении действует поперечная сшивка макромолекул, затрудняющая их движение и увеличивающая τ дипольно-эластических потерь^{10, 11}.

Растяжение образцов полимеров, ведущее к ориентации главных цепей, по некоторым данным, имеющимся в литературе, увеличивает τ дипольно-эластических потерь⁷, но, вероятно, это не является общим правилом. Из работ Каргина и Слонимского¹² известно, что при определенных условиях растяжение ведет к разрыванию структуры полимера, к увеличению межмолекулярных расстояний, к ослаблению взаимодействий¹². В таких случаях времена релаксации соответствующих процессов должны падать.

В еще большей степени, чем на дипольно-радикальные потери, на дипольно-эластические влияет изменение химического строения мономерного звена полимерной цепи. Здесь оказывается введение и полярных, и неполярных групп, которые могут быть присоединены как непосредственно к главной цепи, так и к боковому радикалу.

Такого рода наблюдения на ряде полиметакрилатов были сделаны в работе Хоффа, Робинсона и Вильборна¹³. В статье Дойча, Хоффа и Реддиша¹⁴ показано, что замена метильной группы в α -положении в полиметилметакрилате на такую полярную группу как CCl , занимающую примерно тот же объем, в еще большей степени тормозит сегментальное движение макромолекул. Эффекты полярности усиливаются при замене $-\text{CH}_3$ на CN . Удлинение бокового радикала, уменьшая молекулярное взаимодействие, также способствует увеличению подвижности сегментов цепи. Область максимума $\text{tg}\delta$ дипольно-эластических потерь при изучении последовательных членов гомологического ряда систематически смещается к более низким температурам.

В последнее время в работах, посвященных изучению релаксационных процессов методом механических и диэлектрических потерь, большое внимание уделяется исследованию спектра времен релаксации. К числу таких работ в первую очередь следует отнести работы Ферри и его сотрудников^{15, 16}. Метод приведенных переменных, предложенный Ферри, Виллиамсом и Ланделлом, позволяет вычислить распределение τ .

К сожалению, область применения этого метода ограничена только теми случаями, когда форма функции распределения τ не меняется с температурой — это его основная предпосылка. В наших работах показано, что при одной и той же температуре в полимере могут проявляться

ся по крайней мере два релаксационных процесса, обусловленных наличием двух независимых наборов релаксаторов с соответствующими $\tau^{2,3}$.

Температурный коэффициент релаксации, или, как принято говорить, кажущаяся энергия активации для обоих процессов может отличаться почти на порядок. Вследствие этого в определенном температурно-частотном интервале оба спектра распределения времен релаксации могут сближаться и накладываться один на другой. Естественно, что в этой области зависимость $\epsilon'' = \varphi(t^\circ)$ при изменении температуры будет непрерывно менять свою форму, делая, таким образом, невозможным применение метода Ферри. Такая картина наблюдается для полимеров гомологических рядов алкилметакрилатов и хлоралкилакрилатов, полиметилакрилата, поливинилацетата¹⁷ и других.

В этом случае можно воспользоваться формальной теорией Коля и Дэвидсона¹⁸ для выделения частично совмещаемых процессов и их раздельного анализа.

II. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МАКРОЦЕПИ ПОЛИМЕРОВ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ

1. СОПОЛИМЕРЫ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТИЛАКРИЛАТА СО СТИРОЛОМ

Влияние строения макроцепи на молекулярную релаксацию четко определяется при изучении диэлектрических свойств совместных полимеров. Варьируя процентное содержание той или иной компоненты в сополимере, можно изменить как гибкость макроцепочки, так и природу молекулярных взаимодействий.

Здесь мы коснемся результатов, которые были получены при исследовании диэлектрических потерь и поляризации сополимеров метилметакрилата (ММА) со стиролом (СТ)¹⁹ и метилакрилата (МА) со стиролом²⁰.

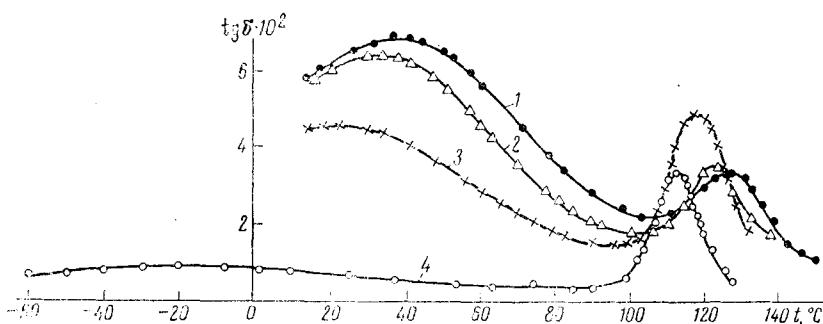


Рис. 1. Зависимость $\text{tg}\delta = \varphi(t^\circ)$ сополимеров MMA-СТ при частоте 20 Гц:
1 — 100% MMA; 2 — 93,3% MMA; 3 — 80,5% MMA; 4 — 24,4% MMA

На рис. 1 и 2 представлены зависимости $\text{tg}\delta = \varphi(t^\circ)$, снятые при частоте 20 Гц для сополимеров (ММА-СТ) четырех весовых концентраций и соответственно зависимости $\text{tg}\delta = \varphi(t)$, полученные для некоторых сополимеров MMA с различным содержанием стирола. В данном температурно-частотном диапазоне для всех образцов наблюдаются две области молекулярной релаксации, где значение $\text{tg}\delta$ проходит через максимум.

В соответствии с принятой терминологией диэлектрические потери при температурах ниже T_c ($T_c = 110^\circ$ для ПММА) следует отнести к дипольно-радикальным, а те, которые наблюдаются выше температуры стеклования и обусловлены релаксацией макроцепи,— к дипольно-эластическим.

Из рис. 2 видно, что две области, где $\operatorname{tg}\delta$ проходит через максимум, выявлены и на зависимостях $\operatorname{tg}\delta = \varphi(f)$, причем высокочастотная часть кривых относится к дипольно-радикальным потерям, а низкочастот-

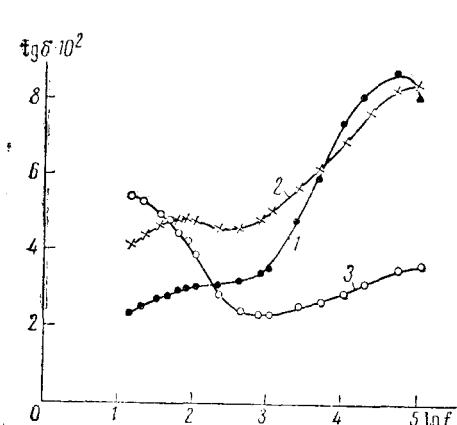


Рис. 2. Зависимость $\operatorname{tg}\delta = \varphi(f)$ сополимеров MMA-СТ. 1—90,2% MMA, 125°; 2—80,5% MMA, 122,5°; 3—55,5% MMA, 109°

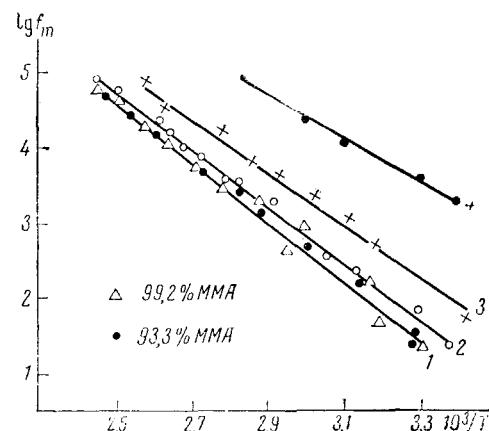


Рис. 3. Зависимость $\lg f_m = \varphi(1/T)$ сополимеров MMA-СТ для дипольно-радикальных потерь. 1—99,2% и 93,3% MMA; 2—90,2% MMA; 3—80,5% MMA; 4—55,5% MMA

ная — к дипольно-эластическим. Эти результаты, так же как и некоторые другие исследования, показывают, что дипольно-радикальные процессы отнюдь не являются особенностью стеклообразного состояния полимеров, и при соответствующих условиях опыта могут наблюдаться и в полимерах, находящихся в каучукоподобном состоянии.

Из рис. 1 и 2 видно также, что с уменьшением в сополимере содержания полярного MMA области $\operatorname{tg}\delta_{\max}$ смещаются к более низкой температуре (рис. 1), или к более высокой частоте (рис. 2). Последнее свидетельствует о том, что времена релаксации τ обоих процессов уменьшаются с понижением концентрации полярного компонента.

На рис. 3 и 4 приведены зависимости $\lg f_m = \varphi(1/T)$ для ряда сополимеров стирола с различным содержанием метилметакрилата. f_m — величина, обратная $1/(2\tau t)$, T — абсолютная температура.

Рис. 3 соответствует дипольно-радикальной релаксации, рис. 4 — дипольно-эластической.

В табл. 1 приводятся активационные величины, полученные из наклонов прямых рис. 3 для дипольно-радикальных процессов.

Из табл. 1 видно, что значение $U_{\text{д.р.}}$ — энергия активации дипольно-радикальной релаксации — растет с повышением процента MMA.

Получение аналогичной концентрационной зависимости активационных величин дипольно-эластических процессов представляется весьма затруднительным, так как во многих случаях истинное положение $\operatorname{tg}\delta_{\max}$

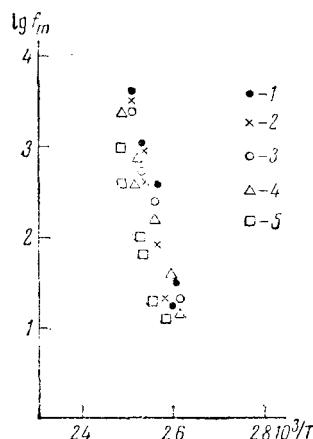


Рис. 4. Зависимость $\lg f_m = \varphi(1/T)$ сополимеров MMA-СТ для дипольно-эластического процесса. 1—18% MMA; 2—24,4% MMA; 3—40,5% MMA; 4—55,5% MMA; 5—80,5% MMA

соответствующих потерь искажено частичным наложением области дипольно-радикальной релаксации. Но с полной уверенностью можно сказать, что, как и для всех полимеров, величина наклона прямой $\lg f_m = \varphi(1/T)$ для дипольно-эластических потерь лишена физического смысла, так как имеет значение порядка 100 ккал/моль.

ТАБЛИЦА 1

Энергия активации $U_{\text{акт}}$ дипольно-радикальных процессов

% MMA	55,5	80,5	90,2	93,3	99,2
ккал/моль	13,4	16,2	17,5	17,7	18,3

в пределах погрешности, наклон прямой $\lg f_m = \varphi(1/T)$ мы можем трактовать как величину энергии активации соответствующего релаксационного процесса.

Сопоставляя полученные данные со строением исследованных сополимеров, заключаем, что если τ является характеристикой подвижности кинетических единиц, то эта подвижность возрастает с увеличением концентрации стирола в сополимерах для обоих релаксационных процессов. Для дипольно-эластических потерь этот эффект выражен слабее (рис. 4), так как температура стеклования полистирола лишь на 20—30° ниже, чем для полиметилметакрилата.

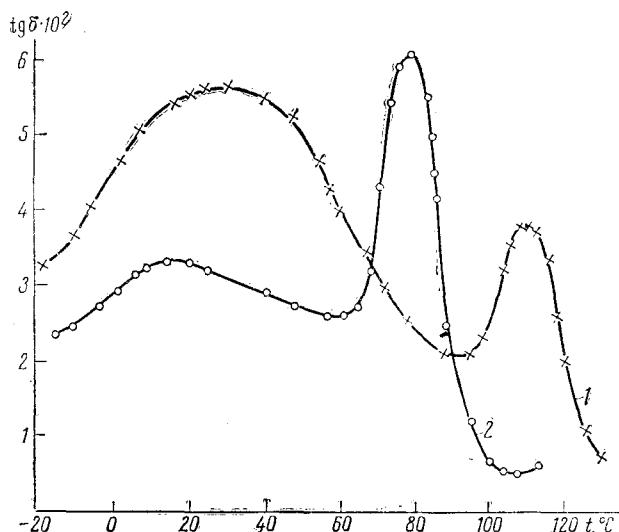


Рис. 5. Зависимость $\tg \delta = \varphi(t^\circ)$ сополимеров MMA-МА при частоте 20 Гц. Примерное содержание MMA в образце 1 — 80%; в образце 2 — 50%.

Особенностью строения полиметилметакрилата является наличие $-\text{CH}_3$ группы в α -положении, что создает стерические препятствия для развития процессов релаксации. Введение стирольных звеньев уменьшает концентрацию CH_3 -групп в цепи, увеличивая тем самым подвижность кинетических единиц, соответствующих дипольно-радикальной и дипольно-эластической релаксации.

Доказательством этого могут служить результаты исследования дипольно-электрических потерь в сополимерах MMA с MA (рис. 5). Из рис. 5

Как было показано в работах Шишкина²¹, величина наклона указанной зависимости выражает не энергию активации, а температурный коэффициент частоты релаксации. Это замечание относится и к дипольно-радикальным потерям, однако температурный коэффициент в этом смысле не имеет столь высокого значения и поэтому,

мы можем трактовать как величину энергии активации соответствующего релаксационного процесса.

видно, что по мере уменьшения концентрации групп CH_3 $\text{tg}\delta_{\max}$ дипольно-радикальных потерь падает, а его положение смещается в сторону более низких температур. Величина $\text{tg}\delta_{\max}$ дипольно-эластических потерь растет по мере того, как цепь, лишенная части метильных групп в α -положении, делается все более подвижной.

Таким образом, введение стирольных звеньев в цепь ПММА и замена некоторой части CH_3 -групп в α -положении в этом полимере на атом водорода качественно вызывают одно и то же действие.

Мы предполагаем, что в случае дипольно-радикальных потерь преувеличивающим является межмолекулярное взаимодействие. Увеличение содержания стирола в макроцепи разрывает структуру полимера, ослабляя стericеские препятствия вследствие наличия CH_3 -групп, что влечет за собой уменьшение времен релаксации и энергии активации (табл. 1).

Для дипольно-эластических потерь релаксирующий сегмент цепи состоит из мономерных звеньев стирола и метилметакрилата, которые распределены в сополимере статистически.

Результаты изучения эффективных дипольных моментов мономерных звеньев показали, что для дипольно-эластической релаксации преобладающим является внутримолекулярное взаимодействие²². Поэтому, по мере возрастания содержания стирола в цепи сopolимера этот вид молекулярного взаимодействия все более определяется строением монозвена стирола, а не метилметакрилата.

Так как при малых концентрациях ММА вероятность нахождения стирольных единиц в соседних звеньях цепи и в окружающем сегмент объеме больше, то видно, что внутримолекулярное взаимодействие фенильных радикалов слабее, чем монозвеньев метилметакрилата.

Величина $\text{tg}\delta_{\max}$ дипольно-эластических потерь при изменении содержания метилметакрилата, как видно из рис. 6, проходит через максимум при 60% ММА в сopolимере. Появление этого максимума можно объяснить действием двух встречных факторов. Во-первых, ликвидация стерического влияния CH_3 -группы в α -положении, которое сводится к блокированию движения цепи. Введение в макромолекулу мономерных звеньев стирола уменьшает количество таких тормозящих узлов и значение $\text{tg}\delta_{\max}$ при этом возрастает. Во-вторых, при уменьшении концентрации метилметакрилата в сopolимере число диполей в единице объема падает, что снижает и величину $\text{tg}\delta_{\max}$. При содержании ММА от 100 до 60% (по весу) уменьшение полярности макроцепи перекрывается первым фактором, т. е. стерическим влиянием CH_3 , при дальнейшем снижении числа полярных звеньев второй фактор начинает играть преувеличивающую роль и значения $\text{tg}\delta_{\max}$ падают.

В последнее время большое признание приобретает гипотеза о наличии в полимерах не одного τ , описывающего данный процесс релаксации, а набора времен релаксации.

Для проведения анализа спектров τ молекулярной релаксации, наблюдавшейся в рассматриваемой работе, были построены круговые диаграммы обобщенной диэлектрической проницаемости¹⁸ и при их помощи рассчитаны параметры распределения времен релаксации α .

Значение α определяет ширину спектра, причем если α равно единице, то такой процесс описывается единственным τ .

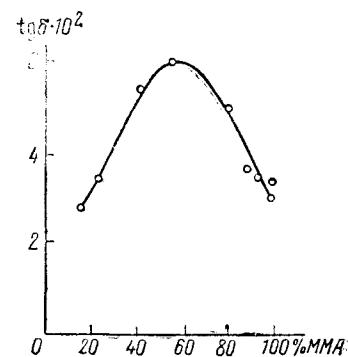


Рис. 6. Значения $\text{tg}\delta_{\max}$ дипольно-эластических потерь сополимеров MMA-СТ в зависимости от содержания MMA. Частота 20 Гц

На рис. 7 представлена зависимость $\alpha = \varphi(t^\circ)$ для сополимеров рассматриваемого состава четырех различных концентраций, вычисленная по данным дипольно-радикальных потерь. Из кривых видно, во-первых, что параметр распределения α , соответствующий стеклообразному состоянию, почти в два раза меньше, чем аналогичная величина для каучукоподобного состояния. Это значит, что в каучукоподобном состоянии

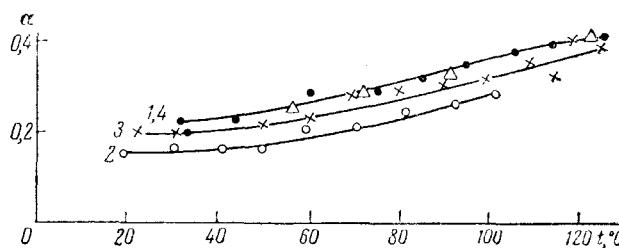


Рис. 7. Зависимость параметра распределения времен релаксации α от температуры для сополимеров MMA-СТ.
1 — 24,5% MMA; 2 — 40,5% MMA; 3 — 55,5% MMA;
4 — 93,3% MMA

ний полимер более однороден по строению. Во-вторых, α зависит от концентрации компонентов в сополимере. Чем выше концентрация одного из них, тем большее значение α , тем однороднее строение полимера.

Расчеты параметров распределения α , проведенные для дипольно-эластических потерь, приводят к значению α того же порядка, что и для

дипольно-радикальных потерь при температуре выше T^c . О характере изменения спектра времен релаксации дипольно-эластических процессов судить трудно вследствие совмещения обеих областей релаксации при высоких температурах. Тем не менее, основное предположение о том, что разброс τ меньше и строение полимера более однородно, подтверждается.

На рис. 8 представлены зависимости $\lg \operatorname{tg} \delta = \varphi(t^\circ)$ при частоте 1 кГц, полученные для сополимеров MA со стиролом трех различных концентраций. Как видно из рис. 8, и для этого сополимера наблюдаются две области диэлектрических релаксационных потерь, где значение $\operatorname{tg} \delta$ проходит через

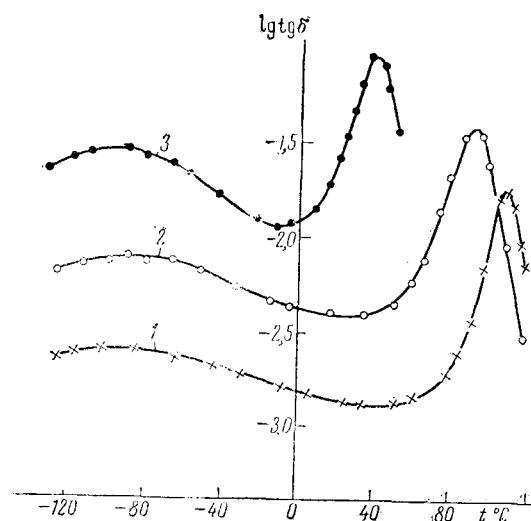


Рис. 8. Зависимость $\lg \operatorname{tg} \delta = \varphi(t^\circ)$ сополимеров MA-СТ при частоте 1000 Гц. 1 — 14% MA; 2 — 40% MA; 3 — 100% MA

максимум. Появление области максимума $\operatorname{tg} \delta$ на правой части кривых обусловлено дипольно-эластической релаксацией. Наблюдаемые потери в левой части следует приписать дипольно-радикальной релаксации.

Для рассматриваемой системы свойственна иная закономерность для величины $\operatorname{tg} \delta$ в области максимума. Из рис. 9 видно, что величина

$\operatorname{tg}\delta_{\max}$ для диэлектрических потерь обоих типов в пределах точности измерений растет линейно с концентрацией МА.

Температура, при которой значение $\operatorname{tg}\delta$ проходит через максимум, не меняется с концентрацией полярной компоненты в случае дипольно-радикальных потерь и растет с повышением содержания стирола в цепи для дипольно-эластических потерь.

Эти данные более полно представлены на рис. 10, где отложены функции $\lg f_m = \varphi(1/T)$. Видно, что точки, соответствующие дипольно-радикальному процессу в сополимере МА-СТ, при любом соотношении метилакрилата и стирола укладываются на одну прямую. Следовательно, наименее время релаксации τ дипольно-радикального процесса не зависит от содержания полярной компоненты. Иными словами, введение стирола не меняет подвижность полярного радикала в боковой цепи.

Сравнивая этот результат с данными для сополимеров ММА-СТ, легко убедиться в том, что введение стирола в цепи ММА и МА приводит к резко различным эффектам. В первом случае, как уже говорилось, стирольные звенья, уменьшая влияние CH_3 -группы

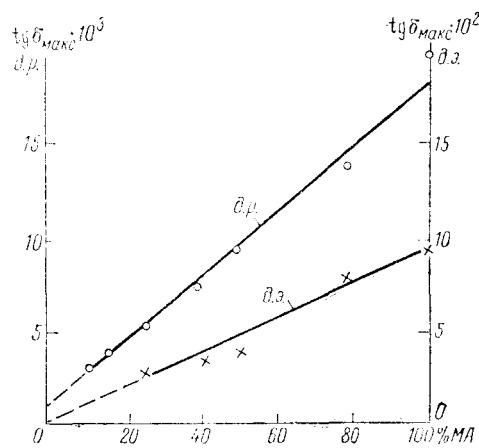


Рис. 9. Значения $\operatorname{tg}\delta_{\max}$ дипольно-радикальных и дипольно-эластических потерь сополимеров МА-СТ в зависимости от содержания МА. Частота 1000 Гц

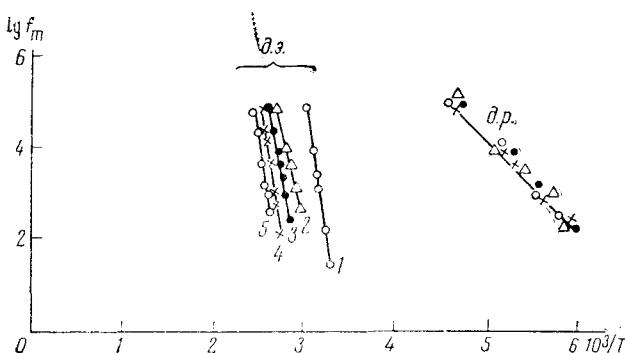


Рис. 10. Зависимость $\lg f_m = \varphi(1/T)$ дипольно-радикальных (д. р.) и дипольно-эластических (д. э.) потерь сополимеров МА-СТ. 1—100% МА; 2—78% МА; 3—49% МА; 4—39% МА; 5—23% МА

в α -положении, разрыхляют структуру полимера и увеличивают тем самым подвижность бокового радикала.

Результаты, полностью совпадающие с тем, что мы имеем для системы МА-СТ, получены и для сополимера метилвинилкетона со стиролом²⁰.

2. СРАВНЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ АТАКТИЧЕСКИХ И ИЗОТАКТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Исследование молекулярной релаксации методом диэлектрических потерь в изотактических полиметилметакрилате и полистироле показало, что стереорегулярность цепи резко меняет релаксационные свойства полимеров²³.

На рис. 11 приведены зависимости $\operatorname{tg}\delta = \varphi(t^\circ)$ для атактического и изотактического аморфного ПММА при частоте 20 Гц. Из рис. 11 видно,

что стереорегулярность строения макроцепи влияет как на процесс дипольно-эластической, так и на процесс дипольно-радикальной релаксации.

В изотактическом ПММА значение $\operatorname{tg}\delta_{\max}$ дипольно-эластических потерь в три раза выше соответствующей величины для атактического полимера. В то же время наблюдаемые дипольно-радикальные потери стали несколько ниже (примерно в 1,4 раза).

В результате изменилось специфическое для ПММА распределение дипольных потерь: в изотактическом полимере, как и в других полимерах винилового ряда, максимальное значение дипольно-эластических потерь выше, чем дипольно-радикальных.

Одновременно с перераспределением дипольных потерь для стереорегулярного полимера наблюдается снижение наивероятнейшего т дипольно-эластического процесса, о чем свидетельствует сдвиг соответствующей области $\operatorname{tg}\delta_{\max}$ в сторону более низких температур. Из построенной по температурно-частотным измерениям зависимости $\operatorname{tg}f_m = \varphi(1/T)$ (рис. 12) видно, что время релаксации дипольно-радикального процесса в изотактическом ПММА также несколько ниже, чем в атактическом.

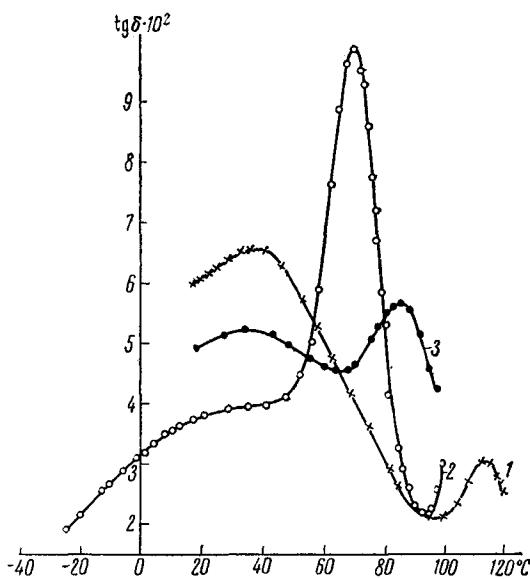


Рис. 11. Зависимость $\operatorname{tg}\delta = \varphi(t^\circ)$ образцов ПММА с различной степенью стереорегулярности при 20 Гц. 1 — атактический ПММА; 2 — с большой степенью регулярности (изотактический); 3 — с меньшей степенью регулярности

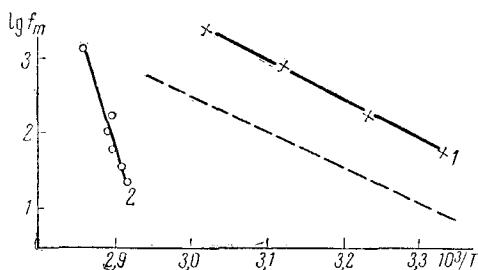


Рис. 12. Зависимость $\operatorname{lg}f_m = \varphi(1/T)$ дипольно-радикальных (1) и дипольно-эластических (2) потерь изотактического ПММА. Пунктирная линия — аналогичная зависимость дипольно-радикальных потерь атактического ПММА

Энергия активации дипольно-радикального процесса при переходе к полимеру с регулярной цепью существенно не изменилась: она равна 24 ккал/моль вместо 21 ккал/моль. Кажущаяся энергия активации дипольно-эластического процесса по-прежнему остается очень большой —

138 ккал/моль, так что о ней можно говорить лишь как о коэффициенте температурного изменения времени релаксации.

На рис. 11 представлены также данные для образца ПММА, молекулы которого по условиям полимеризации имеют промежуточную степень регулярности. Сравнивая зависимости $\text{tg}\delta = \varphi(t^\circ)$, снятые при одной и той же частоте, легко убедиться в том, что метод диэлектрических потерь качественно может служить чувствительным индикатором регулярности цепи полимера.

Исследование температурных зависимостей $\text{tg}\delta$ такого неполярного полимера, как полистирол, также выявило различие диэлектрических свойств изотактического и атактического образцов. По сравнению с атактическим полимером, изотактический частично закристаллизованный полистирол имеет весьма размытую по температуре область дипольно-эластических потерь. Возможно, что ее размытость связана с наложением двух или более релаксационных процессов, имеющих место в кристаллической и аморфной частях полимера.

3. СЛОЖНЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

Большой интерес представляет изучение дипольной релаксации сложных полиэфиров, в частности, полиэфиров с ароматическими ядрами в цепи. Некоторые из них обладают высокой теплостойкостью (T_c выше 200°), что привлекает в них внимание с точки зрения технического применения. Мы коснемся здесь результатов исследования температурно-частотных зависимостей дипольных потерь сложных полиэфиров на основе диана и некоторых алифатических и ароматических кислот²⁴. Структурные формулы и относительная концентрация (n) ароматических ядер в цепи, которая вычислялась как отношение числа ядер к количеству прочих атомов в повторяющемся звене, приводятся в табл. 2.

Рассматриваемые полиэфиры (кроме ПДС) являются частично кристаллическими, что вносит некоторую специфику в характер закономер-

ТАБЛИЦА 2

Структурные формулы рассматриваемых полиэфиров и относительная концентрация ароматических ядер в цепи (n)

Условное обозначение	Название повторяющегося звена	Структурная формула повторяющегося звена	n
ПДС	Диансебацинат		0,154
ПДК	Дианкарбонат		0,500
ПДФ	Дианизофталат		0,600
ПДТ	Диантерефталат		0,600

ностей, присущих диэлектрическим свойствам, но не влияет на общность результатов.

На рис. 13 представлены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ исследованных полиэфиров при частоте 20 кгц. Из рис. 12 видно, что метод диэлектрических потерь выявляет наличие в указанных материалах двух релаксационных процессов. Один из них связан с сегментальным движением цепей (область дипольно-эластических потерь), другой — с подвижностью дипольных групп (потери дипольно-радикального типа).

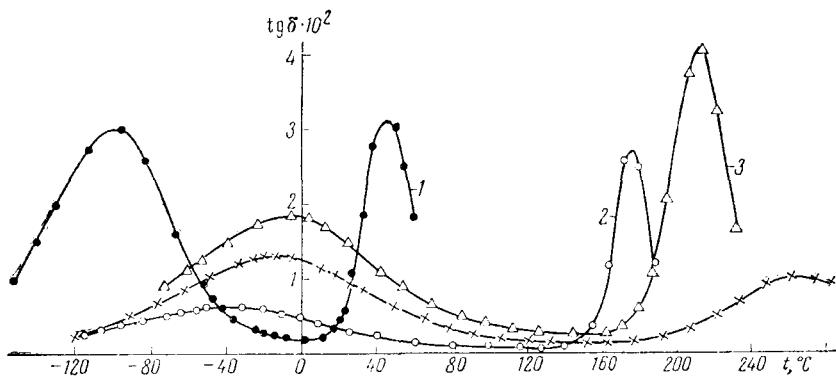


Рис. 13. Зависимость $\operatorname{tg} \delta = \phi(\ell^\circ)$ сложных полиэфиров при частоте 20 кгц.
1 — ПДС; 2 — ПДК; 3 — ПДФ; 4 — ПДТ

Интересно сопоставить значения температур t_{\max} , соответствующих $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольно-эластических потерь, с относительной концентрацией ароматических ядер n , приводимой в табл. 2. t_{\max} повышается с увеличением числа n . Следовательно, наивероятнейшее τ дипольно-эластического процесса также увеличивается с ростом n . Однако количество ароматических ядер в цепи не единственный фактор, определяющий время релаксации этого процесса. Необходимо учитывать степень кристалличности того или иного образца, так как известно, что кристаллизация полимера ведет к увеличению времени релаксации дипольно-эластического процесса при одновременном снижении соответствующего значения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$.

Сравнивая данные рис. 13 и табл. 2, можно видеть, что концентрация ароматических ядер в цепи не влияет на времена релаксации дипольно-радикальных процессов. В этом случае τ определяется химическим строением кислоты, из которой синтезирован полиэфир.

В ПДС, полиэфире на основе алифатической кислоты, время релаксации дипольно-радикального процесса определяется подвижностью линейного участка из восьми метиленовых групп, непосредственно к которому присоединен диполь $C=O$. Температурно-частотная область, где $\operatorname{tg} \delta$ проходит через максимум, соответствует той, в которой Вильборн наблюдал релаксацию линейных макроцепей, содержащих 4 и более группы — CH_2 .⁸

В ПДК, ПДФ и ПДТ, так же как и в полиэтилентерефталате²⁵, область дипольно-радикальных потерь наблюдается примерно в совпадающем интервале частот и температур. Общим для этих полиэфиров является то, что они синтезированы на основе ароматических кислот, причем карбонильные группы присоединены непосредственно к ароматическому ядру. Примерно одинаковые времена релаксации и близкие значения энергий активации (11–13 ккал/моль) заставляют предположить, что дипольно-радикальные потери связаны с подвижностью небольших участков цепей, содержащих сложноэфирные группы COO .

Этот вывод расходится с тем, к которому пришел Реддиш при обсуждении экспериментальных данных по исследованию диэлектрических свойств полиэтилентерефталата²⁵. Реддиш связывает дипольно-радикальные потери с движением концевых гидроксильных групп. Постановка контрольного опыта по измерению дипольно-радикальных потерь полиэфиров разного молекулярного веса также опровергает это утверждение.

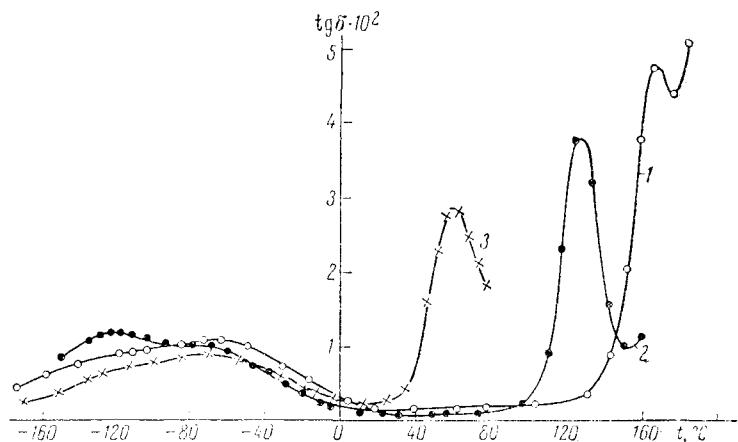


Рис. 14. Зависимость $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t^\circ)$ смешанных сложных полиэфиров при частоте 400 Гц. 1 — ТАД-60; 2 — ТСД-60; 3 — ТСЭ-90

В связи с изучением природы дипольно-радикальных потерь сложных полиэфиров с ароматическими кольцами в цепи большой интерес представляют результаты исследования смешанных сложных полиэфиров²⁶. Эти материалы являются соконденсатами, синтезированными на основе диана (или этиленгликоля) и двух различных кислот — терефталевой и себациновой или терефталевой и адипиновой, причем соотношение кислот варьировалось.

На рис. 14 приведены зависимости $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t^\circ)$ при частоте 400 Гц для некоторых соконденсатов, состав которых приводится в табл. 3.

Существование для каждого из смешанных полиэфиров одной области дипольно-эластических потерь является доказательством статистического распределения по цепи компонент разных кислот, например, диансебацината и диантерефталата.

Как видно из рис. 14, для смешанных сложных полиэфиров характерно наличие двух частично совмещенных областей дипольно-радикальных потерь.

Сопоставление зависимостей $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t^\circ)$ для однокислотных полиэфиров и смешанных, т. е. приготовленных из двух кислот, наводит на мысль о том, что существование двух процессов дипольно-радикальной релаксации обусловлено наличием в цепи полярных радикалов двух видов. Один из них образован группой СОО вместе с алифатическим остатком, другой — той же группой, но соединенной с остатком ароматической кислоты. Вследствие различия подвижности этих групп, т. е.

ТАБЛИЦА 3
Состав смешанных сложных полиэфиров

Условные обозначения	Кислота				Спирт	
	Концентрация в молях					
	Терефталевая	Себациновая	Адипиновая	Диана	Этиленгликоль	
ТАД-60	0,6	—	0,4	1	—	
ТЕД-60	0,6	0,4	—	1	—	
ТСЭ-90	0,9	0,1	—	1	—	

различия соответствующих τ , возможно наблюдение обоих процессов дипольно-радикальной релаксации.

Действительно, грубое разделение областей $tg\delta_{\max}$ этих процессов показывает, что в соответствии с температурночастотным положением $tg\delta_{\max}$, а также его величиной и концентрацией кислотных остатков данного типа каждую из них можно идентифицировать с соответствующим процессом дипольно-радикальной релаксации однокомпонентного сложного полимера.

Таким образом, можно считать доказанным, что в сложных полимерах, как смешанных, так и однокомпонентных, дипольно-радикальные потери обусловлены релаксацией полярной группы COO, причем наивероятнейшее τ этого процесса определяется подвижностью участка цепи, присоединенного непосредственно к этой группе.

III. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНОГО ЗВЕНА МАКРОМОЛЕКУЛЫ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ ПОЛИМЕРОВ

Такого рода исследование было проведено на следующих полимерах: полиметилакрилат (ПМА), полипропилакрилат (ППА), поли- β -хлорэтилакрилат (П β ХЭА), поливинилацетат (ПВА), поливинилбутират (ПВБ) и поли- β -хлорвинилпропионат (П β ХВП)²⁷.

Дипольно-эластическая релаксация некоторых из упомянутых полимеров была исследована также в работе Фуосса и Мида²⁸, а дипольно-радикальная — в работе Броенса и Мюллера²⁹. Было установлено, что в ПВА дипольные потери обусловлены вращением ацетатных групп около атома кислорода, который связывает эти группы с основной цепью полимера.

Турн и Вольф³⁰ провели аналогичные исследования в весьма широком плане и установили связь релаксационных процессов, которые наблюдаются при помощи механического и диэлектрического методов.

В полимерах в стеклообразном состоянии они обнаружили несколько областей потерь, в которых $tg\delta$ проходит через максимум, причем последнее сильнее выражено для случая механических потерь. В частности, для ПВА температурная зависимость механических потерь в области ниже T_c дважды проходит через максимум, причем одновременно наблюдаются и соответствующие скачки диэлектрической проницаемости ϵ' . Авторы указывают, что вследствие наложения релаксационных процессов определение времени релаксации каждого из них представляется затруднительным. Поэтому и установление связи наблюдавшихся побочных процессов (по нашей терминологии — дипольно-радикальных) с определенными группами атомов также становится чрезвычайно трудным.

В работе Хоффа, Робинсона и Вильборна¹³ на весьма большом числе полиметакрилатов изучалась молекулярная релаксация методом механических динамических потерь. Варьируя строение радикалов в α - и β -положении, авторы с большой наглядностью показали, с каким радикалом или группой связан тот или иной релаксационный процесс. По температурному сдвигу области $tg\delta_{\max}$ оказалось возможным судить об изменениях, которые претерпевают строение монозвена, гибкость макрочепи, полярность и стерические эффекты. Качественных сопоставлений в работе не дается.

Особенностью исследований, результаты которых будут сейчас изложены, является попытка не только установить, с какой группой атомов или полярным радикалом монозвена связан тот или иной процесс релаксации, но и провести некоторые количественные сопоставления. Представлялось интересным сравнить полимеры, одинаковые по хими-

ческому составу, но с различным строением боковой цепи, например ПМА и ПВА и т. п.

В качестве непосредственно наблюдаемых характеристик были приняты величины $\lg \delta_{\max}$, температура t_{\max} и частота f_m , соответствующие $\lg \delta_{\max}$, и температурные зависимости перечисленных величин. На основе указанных характеристик были рассчитаны энергии активации U и параметр распределения a .

На рис. 15 представлены зависимости $\lg \delta$ от температуры при частоте 1 кГц для шести исследованных полимеров. Были проведены также и измерения $\lg \delta$ в зависимости от частоты при некоторых постоянных температурах в диапазоне от 20 до 10^5 Гц. В случае ПМА диапазон частот был расширен до 10^{10} Гц.

Из рис. 15 видно, что для каждого полимера $\lg \delta$ дважды проходит через максимум, причем диэлектрические потери носят релаксационный характер.

Для дипольно-радикальных потерь зависимость $\lg \delta = \varphi(t)$ отличается большой размазанностью по температуре, что может служить указанием на наличие широкого спектра времен релаксации данного процесса.

Значения $\lg \delta$ в области дипольно-радикальных потерь для образцов ПВХЭА и ПВХВП практически совпадают. Эти полимеры представляют собою изомеры, которые отличаются способом присоединения полярной группы к цепи. В области дипольно-эластических потерь, напротив, величины $\lg \delta$ резко различны. Таким образом, присоединение полярной группы через атом кислорода (в ПВХВП) значительно повышает $\lg \delta_{\max}$ и увеличивает время релаксации дипольно-эластического процесса (по сравнению с ПВХЭА), не оказывая влияния на дипольно-радикальные потери.

На рис. 16 демонстрируются зависимости $\lg f_m = \varphi(1/T)$, т. е. частоты релаксации от обратной температуры по абсолютной шкале.

Все отрезки прямых в правой части рис. 16, обозначенные для данных полимеров как 1', 2' и т. д., относятся к дипольно-радикальным процессам, аналогичные прямые с обозначениями без штрихов — к дипольно-эластическим.

Существенно отметить, что все отрезки прямых для дипольно-радикальной релаксации приэкстраполяции к $f_{\max} = 0$ сходятся в одной точке, соответствующей частоте релаксации порядка 10^{13} Гц. Это указывает на то, что данный процесс релаксации может рассматриваться как элементарный акт и согласуется с известными представлениями Дебая³¹ и Френкеля³² о переходе диполя в процессе теплового движения из одного положения равновесия в другое. Это свидетельствует также и о

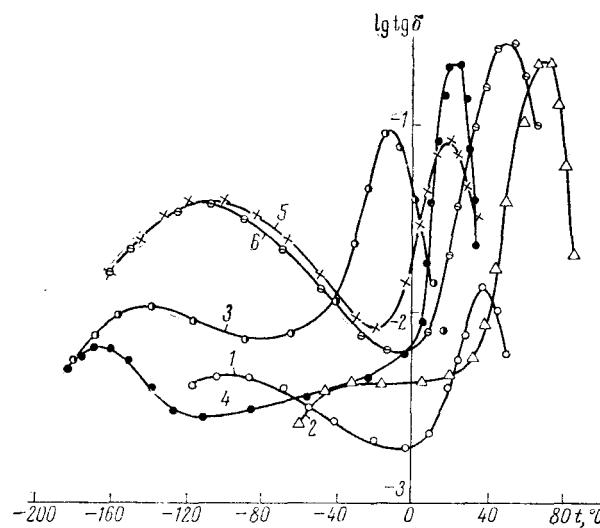


Рис. 15. Зависимость $\lg \delta = \varphi(t)$ полимеров с изомерными боковыми цепями. 1 — ПМА; 2 — ПВА; 3 — ППА; 4 — ПВБ; 5 — ПВХЭА; 6 — ПВХВП

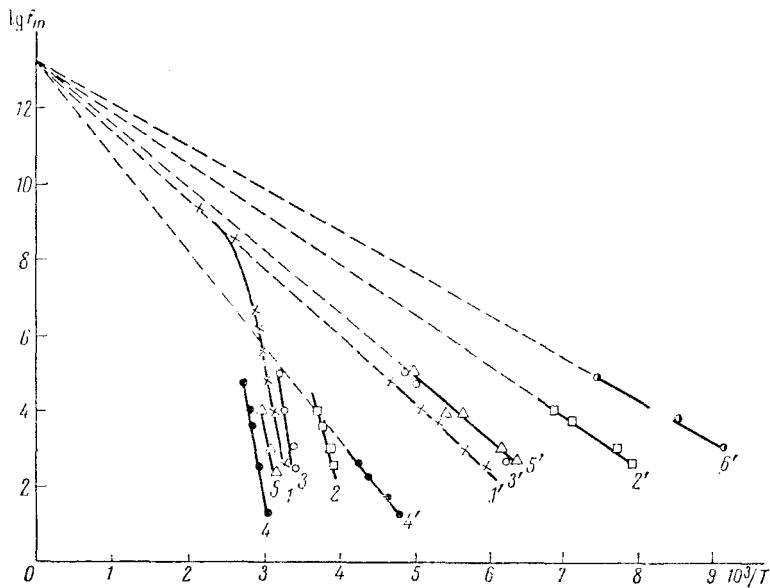


Рис. 16. Зависимость $\lg f_m = \varphi(1/T)$ дипольно-эластических (цифры без штрихов) и дипольно-радикальных (цифры со штрихами) потерь. 1, 1'—ПМА; 2, 2'—ППА; 3, 3'—ПБХЭА; 4, 4'—ПВА; 5, 5'—ПБХВП; 6'—ПВБ.

выполнении экспоненциальной зависимости времени релаксации от температуры вида $\tau = \tau_0 e^{U/kT}$, где $\tau_0 = \frac{1}{2\pi f_0}$ и U — энергия активации.

Особое внимание мы хотели обратить на данные, полученные для ПМА. Начиная с $6 \cdot 10^8$ Гц частота обоих процессов релаксации меняется, вероятно, по единому экспоненциальному закону.

На рис. 17 представлены круговые диаграммы значений обобщенной диэлектрической проницаемости ϵ'' и ϵ' для ПМА и ПВА. Слева указаны температуры, при которых выполнены измерения этих величин. Диаграммы для температур -86 и -85° соответствуют дипольно-радикальной релаксации этих полимеров, диаграммы при 32 и 58° построены по данным дипольно-эластических потерь. Хотя измерения велись на полимере в каучукоподобном состоянии, видно, что при высоких частотах значение фактора потерь ϵ'' велико, а ϵ' при частоте 10^{10} Гц примерно на 30% выше n^2 — квадрата оптического показателя преломления данного материала.

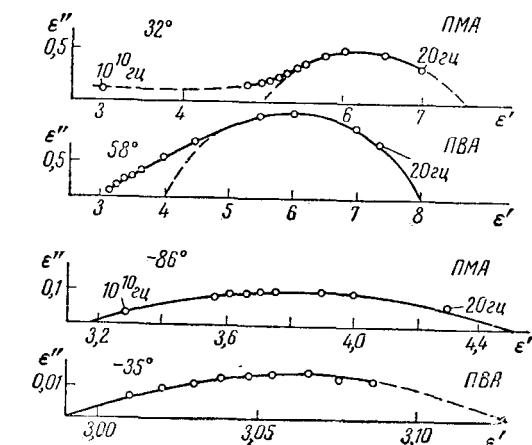


Рис. 17. Круговые диаграммы обобщенной диэлектрической проницаемости для ПМА и ПВА.

Столь большое расхождение можно частично отнести за счет наложения со стороны высоких частот дипольно-радикальной релаксации. Однако и в случае круговых диаграмм, построенных по данным дипольно-радикальных потерь, значение ϵ_∞ опять-таки выше, чем n^2 . Это можно бы-

ТАБЛИЦА 4

Структурная формула полимера	$f = 1 \text{ кГц}$			α при $t_{\text{макс.}}$	Структурная формула полимера	$f = 1 \text{ кГц}$			α при $t_{\text{макс.}}$
	$t_{\text{макс.}}, ^\circ\text{C}$	$tg \delta \cdot 10^2$	$U \text{ ккал/моль}$			$t_{\text{макс.}}$	$tg \delta \cdot 10^2$	$U \text{ ккал/моль}$	
ПМА $\left -\text{CH}_2-\text{CH}- \right _n$ $O=C-\text{OCH}_3$	-96	2,7	9,6	0,2	ПВА	$\left -\text{CH}_2-\text{CH}- \right $ $O=C-\text{CH}_3 _n$	-30	0,40	10,5
ППА $\left -\text{CH}_2-\text{CH}- \right _n$ $O=C-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-142	1,3	5,7	0,2	ПВБ	$\left -\text{CH}_2-\text{CH}- \right $ $O=C-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 _n$	-165	0,65	4,8
ПВХЭА $\left -\text{CH}_2-\text{CH}- \right _n$ $O=C-\text{O}(\text{CH}_2)\text{Cl}$	-110	3,9	8,6	0,2	ПВХЭП	$\left -\text{CH}_2-\text{CH}- \right $ $O=C-(\text{CH}_2)_2\text{Cl} _n$	-109	3,5	8,9

Сравнение данных диэлектрических потерь изомерных полимеров

Структурная формула полимера	$f = 1 \text{ кГц}$			α при $t_{\text{макс.}}$	Структурная формула полимера	$f = 1 \text{ кГц}$			α при $t_{\text{макс.}}$
	$t_{\text{макс.}}, ^\circ\text{C}$	$tg \delta \cdot 10^2$	$U \text{ ккал/моль}$			$t_{\text{макс.}}$	$tg \delta \cdot 10^2$	$U \text{ ккал/моль}$	
ПМА $\left -\text{CH}_2-\text{CH}- \right _n$ $O=C-\text{OCCH}_3$	33	9,9	42	0,4	ПВА	$\left -\text{CH}_2-\text{CH}- \right $ $O=C-\text{CH}_3 _n$	71	25,6	48
ППА $\left -\text{CH}_2-\text{CH}- \right _n$ $O=C-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-14	9,3	33	0,5	ПВБ	$\left -\text{CH}_2-\text{CH}- \right $ $O=C-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 _n$	-	21,3	31
ПВХЭА $\left -\text{CH}_2-\text{CH}- \right _n$ $O=C-(\text{CH}_2)\text{Cl}$	17	9,1	39,6	0,4	ПВХЭП	$\left -\text{CH}_2-\text{CH}- \right $ $O=C-(\text{CH}_2)\text{Cl} _n$	50	27,8	46,5

7*

ТАБЛИЦА 5

ло бы понять, если предположить существование третьего процесса релаксации.

Подводя итоги этой части, рассмотрим следующие две таблицы.

В табл. 4 представлены структурные формулы монозвеньев полимеров, t_{\max} — температура области максимума $\text{tg}\delta$ при частоте 1 кгц и величина $\text{tg}\delta_{\max}$ при той же частоте. Здесь же приводятся энергии активации, рассчитанные по данным рис. 15.

Сравнивая данные для ПМА и ПВА, приведенные в верхней строке табл. 4, видим, что все указанные величины, кроме U , резко отличны для этих полимеров. Особенно заметно это различие для t_{\max} и значений $\text{tg}\delta_{\max}$ (для ПМА t_{\max} на 60° ниже, а $\text{tg}\delta_{\max}$ в 7 раз больше).

Таким образом, наличие атома кислорода в ПВА, непосредственно связанного с цепью, вызывает снижение подвижности полярного радикала, иными словами, увеличивает время релаксации монозвена ПВА.

Во второй строке табл. 4 приводятся данные для третьих представителей гомологических рядов полиалкилакрилатов и сложных виниловых эфиров, а именно для полипропилакрилата и поливинилбутират. Как видно из табл. 4, удлинение бокового радикала на две метиленовые группы резко сдвигает область $\text{tg}\delta_{\max}$ в сторону более низких температур.

Одновременно значение $\text{tg}\delta_{\max}$ для ППА снизилось по сравнению с ПМА почти в два раза, а аналогичный переход от ПВА к ПВБ вызвал рост $\text{tg}\delta_{\max}$ почти в полтора раза. Таким образом, рассматривая значения $\text{tg}\delta_{\max}$, относящиеся к третьим представителям названных рядов, можно отметить, что для них характерно сближение величин диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta_{\max}$ отличаются лишь в 2 раза).

Обращает на себя внимание и тот факт, что температура t_{\max} сильнее понизилась для ПВБ, чем для ППА, так что область дипольно-радикальной релаксации для первого располагается уже при более низких температурах.

Интересно, что при изучении гомологического ряда полиалкилметакрилатов получена принципиально иная закономерность изменения t_{\max} дипольно-радикальных потерь при увеличении номера гомолога. А именно, в работе Михайлова и Борисовой², установлено, что удлинение алкильной группы в боковой цепи для трех первых представителей этого ряда не влияет на значение t_{\max} дипольно-радикальных потерь. Такое же явление, т. е. отсутствие влияния перехода от одного гомолога к другому на положение области дипольно-радикальной релаксации, наблюдалось Веселовским для ряда ацеталей поливинилового спирта¹¹.

Относительно данных для ПВХЭА и ПВХВП (третья строка в табл. 4), можно лишь заметить, что введение атома хлора нивелировало различие между характеристиками радикальной релаксации этих полимеров. Наличие хлора повысило t_{\max} и увеличило значение $\text{tg}\delta_{\max}$ для обоих полимеров, что находится в согласии с нашим общим положением о превалирующем влиянии межмолекулярного взаимодействия на дипольно-радикальную релаксацию.

Параметр распределения времен релаксации α , вычисленный при t_{\max} (т. е. при температуре, когда $\text{tg}\delta$ проходит через максимум при частоте 1 кгц) в пределах погрешности одинаков для всех полимеров, представленных в табл. 4, и имеет весьма низкое значение. Это свидетельствует о широком наборе τ , описывающем дипольно-радикальные процессы.

Табл. 5 составлена по результатам исследования дипольно-эластической релаксации тех же полимеров. Эти данные не вносят ничего прин-

ципиально нового, а лишь подтверждают общее положение о том, что удлинение боковой цепи за счет роста алкильной группы уменьшает время релаксации дипольно-эластического процесса. Этот эффект может частично компенсироваться при введении в боковую цепь полярной группы, например, диполя CCl .

Следует обратить внимание на более высокие значения $t_{\text{gdb,max}}$ для ПВА и ПВХВА, что можно объяснить уменьшением внутрицепной корреляции, так как эффективный дипольный момент, рассчитанный по значениям диэлектрической проницаемости, соответствующим дипольно-эластической области релаксации (по круговым диаграммам) для ПВА больше, чем для ПМА.

Значение параметра распределения времен релаксации α дипольно-эластических процессов значительно выше, чем аналогичные величины для дипольно-радикальных, и может приближаться к значению 1, как в случае ПВБ при 30° . Это является общим для всех полимеров и может быть истолковано как свидетельство того, что в каучукоподобном состоянии полимер имеет более однородное строение.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952.
2. Г. П. Михайлов, Polymer Sci., **30**, 605 (1958).
3. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, ЖТФ, **28**, 132 (1958).
4. К. З. Фаттахов, ЖТФ, **22**, 313 (1952).
5. F. H. Müller, K. Hünff, Koll-Ztschr., **152**, 2, 1 (1957).
6. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Д. А. Дмитровченко, ЖТФ, **26**, 1924 (1956).
7. Г. П. Михайлов, ЖТФ, **21**, 11 (1951).
8. A. H. Willbough, Trans. Faraday Soc., **54**, 717 (1958).
9. O. Fuchs, H. Thürg, K. Wolff, Koll-Ztschr., **156**, 27 (1958).
10. К. А. Андрианов, Г. Е. Голубков, ЖТФ, **26**, 1693 (1956).
11. П. Ф. Веселовский, Изв. Томского Политехнического Ин-та, **91**, 899 (1956).
12. Ю. С. Липатов, В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, ЖФХ, **30**, 1075 (1956).
13. E. A. W. Hoff, D. W. Robinson, A. H. Willbough, Polymer Sci., **18**, 161 (1955).
14. K. Deutsch, E. A. W. Hoff, W. Reddish, Там же, **13**, 565 (1954).
15. M. L. Williams, R. F. Landell, J. D. Ferry, J. Am. Chem. Soc., **20**, 3701 (1955).
16. J. D. Ferry, M. L. Williams, E. R. Fitzgerald, J. Phys. Chem., **59**, 403 (1955).
17. Л. В. Краснер, Г. П. Михайлов, Высокомол. соед., **1**, 542 (1959).
18. R. N. Cole, D. W. Davidson, J. Chem. Phys., **20**, 1389 (1952).
19. Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, Высокомол. соед., **1**, 563, 574 (1959).
20. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, ЖТФ, **26**, 1738 (1956).
21. Н. И. Шишкян, ЖТФ, **26**, 1461 (1956).
22. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, ЖТФ, **29**, 192 (1959).
23. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомол. соед., **2**, 619 (1960).
24. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельмант, Там же, **2**, 287 (1960).
25. W. Reddish, Trans. Faraday Soc., **46**, 459 (1950).
26. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельмант, Высокомол. соед., **2**, 295 (1960).
27. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, в печати.
28. D. J. Mead, R. M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2832 (1941).
29. O. Broens, F. H. Müller, Koll-Ztschr., **140**, 121 (1955).
30. H. Thürg, K. Wolff, Koll-Ztschr., **148**, 16 (1956).
31. П. Дебая. Полярные молекулы, 1929.
32. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1947.