

УДК 538.956.403:541.64

АНАЛИЗ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯХ  
ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

© 2009 Т.М. Усачева, Н.В. Лифанова, В.И. Журавлев\*, В.К. Матвеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Статья поступила 21 июня 2008 г.

Диэлектрические спектры (ДРС) полипропиленгликолей  $\text{H}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{N_p}-\text{OH}$  (ППГ), где  $N_p = 1, 2, 3, 7, 12, 17, 20, 34, 69$ , проанализированы в рамках кластерной модели Диссидо—Хилла (ДХ) выше температур стеклования. В ППГ структурными кластерами являются ассоциаты, образованные внутри- (МВС) и межмолекулярными (МВС) водородными связями. Активационные процессы разрыва и образования МВС в кластерах, когда меняется общее число МВС, характеризуются параметром  $n_{\text{ДН}}$ . Флуктуационные процессы синхронного обмена молекулами между соседними кластерами соответствуют процессам перераспределения МВС между кластерами, когда меняется лишь расположение МВС, но не их общее число, характеризуются параметром  $m_{\text{ДН}}$ . При 303 и 423 К рассчитано время релаксации  $\tau_{\text{ДН}}$ , параметры  $n_{\text{ДН}}$  и  $m_{\text{ДН}}$ , описывающие ДРС. В интервале температур 210—323 К определена энергия активации процессов релаксации. Рассчитаны среднестатистические квадраты дипольных моментов кластеров  $\langle \mu_c^2 \rangle$  и молекул  $\langle \mu_m^2 \rangle$  ди-ПГ, ППГ-425 ( $N_p = 7$ ) и ППГ-2025 ( $N_p = 34$ ) при 303 и 423 К. Определено число звеньев оксипропиленовых цепочек, участвующих в процессах релаксации. Исследована зависимость параметров модели ДХ, энергии процессов релаксации,  $\langle \mu_c^2 \rangle$  и  $\langle \mu_m^2 \rangle$  от  $N_p$ .

**Ключевые слова:** полипропиленгликоли, диэлектрические спектры, дипольные моменты кластеров, дипольные моменты молекул, межмолекулярные взаимодействия.

## ВВЕДЕНИЕ

Дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости полипропиленгликолей (ППГ)  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ , где  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  — диэлектрическая проницаемость и потери, изучена в широком интервале частот ( $10^{-4}$  Гц—15 ТГц) и температур как ниже, так и выше температуры стеклования  $T_{\text{gd}}$  [1—12]. В диэлектрических спектрах (ДРС) ППГ помимо основного низкочастотного процесса  $\alpha$ -релаксации экспериментально наблюдаются более низкочастотный (НЧ) ( $\alpha'$ -релаксация) [6—9] и высокочастотный (ВЧ) ( $\beta$ -релаксация) [5, 11] процесс и две резонансные полосы поглощения  $\varepsilon''(\omega)$  [12] в дальней ИК области (0,1—10 ТГц).

При одновременном анализе дисперсии  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  для определения распределения времен релаксации обычно используют уравнения, являющиеся частным случаем эмпирического уравнения Гаврильяка—Негами (ГН) [13]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty\text{HN}} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty\text{HN}}}{[1 + (i\omega\tau_{\text{HN}})^{1-\alpha_{\text{HN}}}]^{\beta_{\text{HN}}}}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_s$  — статическая диэлектрическая проницаемость;  $\varepsilon_{\infty\text{HN}}$  и  $(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty\text{HN}})$  — высокочастотный предел и амплитуда области дисперсии  $\varepsilon(\omega)$ ; частота  $\omega_{\text{HN}}$  и время  $\tau_{\text{HN}}$  релаксации связаны меж-

\* E-mail: zhura-061@yandex.ru

ду собой соотношением  $\omega_{\text{HN}} = 1/\tau_{\text{HN}}$ ;  $\alpha_{\text{HN}}$  и  $\beta_{\text{HN}}$  — параметры, характеризующие распределение времен релаксации;  $\tau_{\text{HN}} = \tau_{\text{m}}$  ( $\tau_{\text{m}} = 1/2\pi f_{\text{m}}$ , где  $f_{\text{m}}$  — частота максимума диэлектрических потерь,  $\varepsilon_{\text{m}}''(\omega_{\text{m}}) = \varepsilon_{\text{m}}''(2\pi f_{\text{m}})$ ). При  $\alpha_{\text{HN}} = 0$ ,  $\beta_{\text{HN}} = 1$  уравнение ГН (1) переходит в уравнение Дебая (Д) с  $\omega_{\text{HN}} = \omega_{\text{D}} = 1/\tau_{\text{D}}$ , при  $\beta_{\text{HN}} = 1$ ,  $0 \leq \alpha_{\text{HN}} = \alpha_{\text{CC}} < 1$  — в уравнение Коула—Коула (КК) с  $\omega_{\text{HN}} = \omega_{\text{CC}} = 1/\tau_{\text{CC}}$ , при  $\alpha_{\text{HN}} = \alpha_{\text{DC}} = 0$  и  $0 < \beta_{\text{HN}} = \beta_{\text{DC}} \leq 1$  — в уравнение Дэвидсона—Коула (ДК) с  $\omega_{\text{HN}} = \omega_{\text{DC}} = 1/\tau_{\text{DC}}$ .

Области дисперсии  $\varepsilon(\omega)$ , обусловленные  $\alpha$ -процессами, чаще всего описывались уравнением ДК [1—4, 6], а  $\alpha'$ - и  $\beta$ -процессы — уравнением КК [6, 11].

Часто распределение времен релаксации определяют из нелинейной температурной зависимости времен  $\tau_{\alpha}$   $\alpha$ -релаксации полимеров, которую описывают эмпирическими уравнениями Кольрауша—Вильямса—Уотса (КВУ) или Фогеля—Фульчера—Таммана (ФФТ) [14—19]. В уравнении КВУ

$$\Phi_{\text{KWW}}(t) = \exp[-(t/\tau_{\text{KWW}})^{\beta_{\text{KWW}}}], \quad (2)$$

$0 < \beta_{\text{KWW}} \leq 1$  и  $\tau_{\text{KWW}}$  — константы, не зависящие от времени  $t$ . Считается, что  $\tau_{\text{KWW}} \approx \tau_{\alpha}$  определяет температурную зависимость  $\alpha$ -релаксации, а  $\beta_{\text{KWW}}$  — ширину распределения времен релаксации [18]. Для ППГ  $\tau_{\text{KWW}}$  и  $\beta_{\text{KWW}}$  при  $T_{\text{gd}}$  были определены в работах [4, 5, 9, 11]. В уравнении ФФТ

$$\tau_{\text{VFT}} = \tau_{\infty\text{VFT}} \exp(U_{\text{VFT}}/RT) \quad (3)$$

$\tau_{\infty\text{VFT}}$  зависит от размера релаксирующего структурного элемента [14, 15];  $T$  — абсолютная температура;  $R$  — универсальная газовая постоянная. Энергия активации процесса диэлектрической релаксации  $U_{\text{VFT}}$  не описывается уравнением Аррениуса, т.е. зависит от температуры:

$$U_{\text{VFT}} = U_{\infty\text{VFT}} T(T - T_0), \quad (4)$$

где  $U_{\infty\text{VFT}}$  — предельное значение энергии активации при  $T \rightarrow \infty$ ;  $T_0$  — структурная константа, равная температуре, при которой полностью прекращается молекулярная подвижность, ответственная за процесс  $\alpha$ -релаксации в полимерах; время релаксации  $\tau_{\text{VFT}} \rightarrow \infty$  и энергия  $U_{\text{VFT}} \rightarrow \infty$ . В ДРС полимеров температура стеклования  $T_{\text{gd}}$  выбирается такой, при которой время релаксации равно 100 с [4, 5, 14, 15].

Предполагается, что процесс  $\alpha$ -релаксации связан с переориентацией сегментов в полиоксипропиленовых (ОП) цепочках ППГ. Процесс  $\alpha'$ -релаксации интерпретируется как процесс переориентации всей ОП цепочки или части, более длинной, чем сегмент [6—9]. Процесс  $\beta$ -релаксации связывают с движением отдельных групп полимерной цепи ППГ [11], а резонансные полосы поглощения  $\varepsilon''(\omega)$  [12] — с внутримолекулярными колебаниями отдельных групп полимерной цепи ППГ.

Различные модели структуры аморфных полимеров и протекающих в них кооперативных процессов ее перестройки представлены в работах [14—17, 20—25]. Параметр  $\beta_{\text{KWW}}$  в уравнении (2), согласно модели кооперативных перестроек [23—25], отражает степень кооперативности релаксационных процессов в ППГ [4, 5, 9, 11]. Модель Адама—Гиббса [22, 26] объясняет нелинейную температурную зависимость времен релаксации ППГ в уравнениях ФФТ (3) и (4) в терминах изменения размера области кооперативной перестройки [4].

Недостатком однопараметрических моделей, к которым можно отнести уравнения КВУ и ФФТ, является то, что они не позволяют оценивать дипольный момент кинетических единиц, участвующих в процессах диэлектрической релаксации полимеров (при совместном анализе дисперсий  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  такая оценка может быть сделана по амплитуде области дисперсии  $\varepsilon_{\text{s}} - \varepsilon_{\infty\text{HN}}$ ).

В отличие от моделей с одним параметром корреляции [23—26], двухуровневая модель Диссадо—Хилла (ДХ) [27—32] устанавливает связь параметров уравнения ГН (1) с двумя параметрами корреляции кооперативных процессов перестройки микроструктуры. При анализе ДРС поли( $\gamma$ -бензил-L-глутамина) (PBLG) с молекулярной массой (ММ)  $10^3$ — $10^6$  в пленках и растворах [29, 31] модель ДХ была использована лишь для установления зависимости параметров корреляции от типа образующихся кластеров, но расчет среднестатистических квадра-

тов дипольных моментов  $\langle \mu_c^2 \rangle$  кластеров PBLG, участвующих в процессах релаксации, авторы не проводили.

Цель настоящей работы состояла в изучении возможности определения с помощью модели ДХ не только параметров корреляции и энергетических характеристик процессов перестройки структуры кластеров, как в работах [28, 29], но и  $\langle \mu_c^2 \rangle$ . Для реализации данной задачи были объединены результаты исследований ДРС ППГ, выполненных разными авторами, в интервалах температур 303—423 [1—3] и 210—323 К [4, 5]. В работах [1—3] приведены данные об  $\epsilon'(\omega)$  и  $\epsilon''(\omega)$  ППГ, необходимые для определения амплитуды области дисперсии  $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ , которая используется при расчетах  $\langle \mu_c^2 \rangle$ , но они относятся к интервалу температур, далекому от области стеклования ППГ, и поэтому не позволяют определить энергетические параметры модели ДХ. Для получения этих параметров были использованы результаты обработки ДРС ППГ в окрестности  $T_{gd}$ , имеющиеся в работах [4, 5] (в этих статьях приведены времена релаксации и параметры их распределения, но не представлены экспериментальные данные об  $\epsilon'(\omega)$  и  $\epsilon''(\omega)$ ). Полный набор данных, необходимых для расчета  $\langle \mu_c^2 \rangle$ , был доступен только для ПГ, ди-ПГ, ППГ-425 ( $N_p = 7$ ) и ППГ-2025 ( $N_p = 34$ ).

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

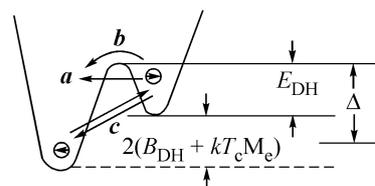
Модель ДХ [27—32] является кинетической (релаксационной) моделью [22]. Как и другие модели двухуровневых систем [20, 21], она применима к системам, характеризующимся набором упорядоченных микрообластей (кластеров) с разным временем жизни [14]. Конкретные структурные характеристики как отдельных молекул, так и кластеров в явном виде в ней не фигурируют. Косвенно они характеризуются параметрами корреляции релаксационных процессов перестройки микроструктуры.

Под кластерами в модели ДХ понимают частично ассоциированные структурные группы [31]. Степень структурной упорядоченности среднестатистического кластера минимального размера характеризуется параметром  $0 \leq n_{DH} \leq 1$ . При  $n_{DH} = 0$  кластеры не образуются, и отсутствует корреляция между процессами переориентации молекул. При  $n_{DH} = 1$  кластеры имеют кристаллическую структуру, в которой процессы переориентации молекул полностью скоррелированы. Для полимеров понятия об упорядоченных микрообластях, структурных кластерах, ассоциатах по существу не отличаются друг от друга и соответствуют понятию надсегментальные структуры [14]. Согласно модели ДХ, кластеры, в свою очередь, входят в состав межкластерных образований, степень структурной упорядоченности внутри которых определяется параметром  $1 - m_{DH}$ , где  $0 \leq m_{DH} \leq 1$  [31]. Крайние значения  $m_{DH} = 0$  и  $m_{DH} = 1$  соответствуют идеальной кристаллической решетке без флуктуаций и жидкости с идеальным гидродинамическим движением.

Однозначного подтверждения предполагаемой в модели ДХ [31] микроструктуры экспериментально получить нельзя, однако исследования другими методами (например, измерение вязкости, ИК спектров) косвенно свидетельствуют о том, что в ППГ структурными кластерами являются ассоциаты, образованные ВМС и МВС водородными связями [33, 34]. При каждой температуре существует распределение кластеров по форме и размерам.

В рамках релаксационной модели ДХ разделить крупно- и мелкомасштабные релаксационные процессы в ППГ невозможно [27—32]. Перестройка микроструктуры является результатом трех кооперативных процессов [27—32], представленных на рис. 1.

Рис. 1. Энергетическая схема двухуровневой системы [27—29, 31]: **a** — процесс, связанный с торсионными и либрационными внутримолекулярными колебаниями, **b** — внутрискластерный активационный релаксационный процесс, **c** — межкластерный процесс синхронного обмена молекулами



Согласно [31], круговая частота  $\zeta$  самого быстрого процесса  $\mathbf{a}$  [27, 28] соответствует центру полосы колебательных мод в ИКС. Две такие резонансные полосы поглощения  $\varepsilon''(\omega)$  наблюдались в ИКС ППГ-400 [12] и были отнесены к торсионным и либрационным внутримолекулярным колебаниям. С другой стороны, в теории ДХ предполагается, что энергия  $h\zeta/2\pi$ , где  $h$  — постоянная Планка, характеризует положение вращательного уровня относительно основного колебательного состояния кластера в жидкостях [31]. Поэтому в работе [28] утверждается, что частота  $\zeta$  равна параметру модели ДХ  $B_{DH}$ , выраженному в нормированных единицах, т.е.  $B_{DH} = h\zeta N_A/2\pi$ , где  $N_A$  — число Авогадро. Значит, можно рассчитывать  $\zeta_B = 2\pi f_B = 2\pi B_{DH}/hN_A$ , где  $f_B$  — линейная частота.

Барьер  $\Delta$  (см. рис. 1) включает не только активационный барьер  $E_{DH,th}$ , связанный с разрывом и образованием МВС, но и упомянутую выше энергию  $B_{DH}$ , и член  $kT_c M_e$ , учитывающий диполь-дипольные взаимодействия через характеристическую температуру  $T_c$  [29]:

$$\Delta = E_{DH,th} + B_{DH} + kT_c M_e. \quad (5)$$

Если энергия теплового движения молекул, образующих кластер, достаточно велика, чтобы преодолеть активационный барьер  $\Delta$ , наблюдается активационный процесс  $\mathbf{b}$ . В этом случае изменение структуры кластера  $A_i$  связано с процессами разрыва и образования МВС  $A_i \leftrightarrow A_i + A_j$ , когда меняется их общее число [35]. Корреляция процессов  $\mathbf{b}$  характеризуется параметром  $n_{DH}$ .

Самыми медленными являются процессы  $\mathbf{c}$  синхронного обмена молекулами между соседними кластерами (межкластерные обмены). Их можно рассматривать как процессы перераспределения МВС между кластерами  $A_i + A_k \leftrightarrow A_i + A_j$ , когда меняется лишь расположение МВС, но не их общее число [31, 35]. Корреляция между такими процессами характеризуется параметром  $m_{DH}$ . Как показало компьютерное моделирование [31], обмены молекулами возможны, когда флуктуирующее менее упорядоченное окружение кластеров создает условия для "подбарьерного" трансляционного движения молекул. Аналогичные флуктуационные сдвиги участков кластерных границ рассматривали в поликластерной модели [21]. Конкретные примеры механизмов синхронного обмена молекулами между кластерами полимеров приведены в работе [31]. Данные процессы приводят к изменению распределения кластеров ППГ по размерам и форме [31, 36].

Величины, получаемые из экспериментальных ДРС, связаны с параметрами корреляции  $n_{DH}$  и  $m_{DH}$  уравнением [27—29]:

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_{\infty DH}}{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty DH}} = \left(1 + i \frac{\omega}{\omega_{DH_e}}\right)^{n_{DH}-1} \frac{{}_2F_1[1 - n_{DH}, 1 - m_{DH}; 2 - n_{DH}; (1 + i\omega/\omega_{DH_e})^{-1}]}{{}_2F_1[1 - n_{DH}, 1 - m_{DH}; 2 - n_{DH}; 1]}, \quad (6)$$

где  ${}_2F_1[\dots]$  — гипергеометрические функции Гаусса;  $\varepsilon_{\infty DH}$  и  $(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty DH})$  — высокочастотный предел и амплитуда области дисперсии  $\varepsilon(\omega)$ ; частота релаксации  $\omega_{DH_e} = 1/\tau_{DH_e}$ . Значения  $\tau_{DH_e}$ ,  $n_{DH}$ ,  $m_{DH}$ ,  $\varepsilon_{\infty DH}$  ППГ были определены методом наименьших квадратов, использующим алгоритм минимизации Брента [37].

В работах [32, 36] показано, что параметры уравнений ГН (1) и ДХ (6) связаны между собой соотношениями  $m_{DH} = 1 - \alpha_{HN}$  и  $1 - n_{DH} = \beta_{HN}(1 - \alpha_{HN})$ . Отсюда следует, что уравнение (1) соответствует уравнению Дебая при  $n_{DH} = 0$ ,  $m_{DH} = 1$ ,  $\omega_{DH_e} = 1/\tau_D$ ; уравнению КК —  $m_{DH} = 1 - \alpha_{CC}$ ,  $n_{DH} = \alpha_{CC}$ ,  $\omega_{DH_e} = 1/\tau_{CC}$ ; уравнению ДК —  $m_{DH} = 1$ ,  $1 - n_{DH} = \beta_{DC}$ ,  $\omega_{DH_e} = 1/\tau_{DC_e}$ .

В модели ДХ вводится единичный вектор  $M_e$  продольной компоненты среднестатистического дипольного момента кластера  $\mu_c$ , связанный со средней разницей энергии между минимумами  $2(B_{DH} = kT_c M_e)$  на энергетической диаграмме двухуровневой системы (см. рис. 1) следующим уравнением [27, 28]:

$$M_e = \tanh[(B_{DH} + kT_c M_e)/kT]. \quad (7)$$

Время релаксации суммарного кооперативного процесса  $\omega_{DH,th}$  определяется уравнением [27—29]:

$$\tau_{\text{DH}_{th}} = \tau_{0\text{DH}} \exp(\Delta/kT) / \cosh\left(\frac{B_{\text{DH}} + kT_c M_e}{kT}\right) \left\{1 - \frac{T_c}{T} (1 - M_e^2)\right\}, \quad (8)$$

где  $\tau_{0\text{DH}} = 1/v_{0\text{DH}}$ ;  $v_{0\text{DH}}$  — максимальная скорость перехода через минимальный [28] средний [29] активационный барьер  $\Delta$  (см. рис. 1);  $k$  — постоянная Больцмана. В отличие от уравнений ФФТ (3) и (4) уравнение ДХ (8) задает аналитически температурную зависимость  $\tau_{\text{DH}_{th}}$  не через  $\Delta$ , а через функцию

$$f(T) = \cosh\left(\frac{B_{\text{DH}} + kT_c M_e}{kT}\right) \left\{1 - \frac{T_c}{T} (1 - M_e^2)\right\}. \quad (9)$$

Среднестатистический квадрат дипольного момента кластера  $\langle \mu_c^2 \rangle$  может быть рассчитан из амплитуды области дисперсии  $\varepsilon(\omega)$  [28]:

$$\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty\text{DH}} = \left(\frac{\omega_{p\text{DH}}}{\zeta}\right)^{n_{\text{DH}}} \cos\left(\frac{n_{\text{DH}}\pi}{2}\right) \frac{N_A}{V_m} \langle \mu_c^2 \rangle \frac{(1 - M_e^2)}{kT} \left\{1 - \frac{T_c}{T} (1 - M_e^2)\right\}^{-1} \frac{\Gamma(1 - n_{\text{DH}})}{m_{\text{DH}}}, \quad (10)$$

где  $\Gamma(1 - n_{\text{DH}})$  — гамма-функция;  $V_m$  — молярный объем.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon'(\omega)$  и потери  $\varepsilon''(\omega)$  ППГ Н—(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>N<sub>p</sub></sub>—ОН приведены в работах [1—3] для частот 1,1 МГц, 3,0, 9,375, 37,69 и 71,94 ГГц в интервале температур 303—423 К. Согласно изложенному выше, значения  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  позволяют определить с помощью уравнения (6) время релаксации  $\tau_{\text{DH}_e}$ , параметры  $n_{\text{DH}}$ ,  $m_{\text{DH}}$ , амплитуду области дисперсии ( $\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty\text{DH}}$ ). Нами были проанализированы данные при двух температурах — 303 и 423 К (табл. 1). Предполагалось, что значения  $\varepsilon_s$  равны диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$  на частоте 1,1 МГц. Высокочастотные пределы  $\varepsilon_{\infty\text{DH}}$  подбирали таким образом, чтобы они были выше диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{\infty\text{def}}$ , обусловленной деформационной поляризацией химических связей  $P_{\infty}$  ППГ [2, 35, 38]. Значения  $\varepsilon_{\infty\text{def}}$  (см. табл. 1) рассчитывали с помощью уравнения Клаузиуса—Моссооти  $\varepsilon_{\infty\text{def}} = (V_m = 2P_{\infty}) / (V_m - P_{\infty})$ , в котором  $P_{\infty} = (6P_{\text{C-H}} + 2P_{\text{C-C}} + 2P_{\text{C-O}})N_p + 2P_{\text{O-H}}$  [38]. Необходимые для расчетов значения плотностей ППГ и деформационные поляризации химических связей  $P_{\text{C-H}} = 1,70 \text{ см}^3$ ,  $P_{\text{C-C}} = 1,22 \text{ см}^3$ ,  $P_{\text{C-O}} = 2,15 \text{ см}^3$ ,  $P_{\text{O-H}} = 2,61 \text{ см}^3$  были взяты из работ [2, 38].

Найденные нами параметры  $\varepsilon_s$ ,  $\varepsilon_{\infty\text{DH}}$ ,  $\tau_{\text{DH}_e}$ ,  $n_{\text{DH}}$ ,  $m_{\text{DH}}$  представлены в табл. 1. Время релаксации  $\tau_{\text{DH}_m}$  определяли путем интерполяции расчетов по уравнению ДХ (6) с использованием этих значений. Величины  $\tau_{\text{DH}_m}$  меньше времен релаксации  $\tau_{\text{DH}_e}$ . При  $N_p \geq 7$  они различаются практически в 2 раза.

При 303 К ДРС ППГ описываются уравнением ДХ (6) с точностью  $\pm 10\%$ . Следует отметить, что с учетом отличия температур найденные нами  $\varepsilon_s = 8,5$ ,  $\varepsilon_{\infty\text{DH}} = 2,30$ ,  $n_{\text{DH}} = 0,57$ ,  $\tau_{\text{DH}_m} = 5,56 \cdot 10^{-10}$  с для ППГ-425 при 303 К согласуются с приведенными в работе [12] параметрами уравнения КК  $\varepsilon_s = 8,70$ ,  $\varepsilon_{\infty\text{CC}} = 2,45$ ,  $\alpha_{\text{CC}} = 0,58$ ,  $\tau_{\text{CC}} = 4,8 \cdot 10^{-10}$  с, описывающими ДРС ППГ-400 при 298 К. С повышением температуры до 423 К погрешность расчета  $\delta\varepsilon''$  на частотах 37,69 и 71,94 ГГц увеличивается до 15%. Это может быть связано с тем, что с ростом температуры увеличивается вклад ВЧ мелкомасштабных релаксационных процессов в дисперсию  $\varepsilon(\omega)$  [15, 35], поэтому при 423 К описание ДРС ППГ одним уравнением ДХ (6) без выделения ВЧ области может приводить к росту ошибок  $\delta\varepsilon''$ .

При сравнении найденных нами  $n_{\text{DH}}$  с результатами обработки ДРС ППГ в работах [4, 5, 9] необходимо учитывать следующее. Простые алгебраические соотношения, связывающие параметры уравнений ГН (1), КВВ (2) и ДХ (6), отсутствуют [32, 39], поэтому без дополнительных расчетов можно сравнивать не сами параметры  $n_{\text{DH}}$  и  $1 - \beta_{\text{KWW}}$ , а их зависимость от ММ и температуры. Как видно из табл. 1 и 2, параметры  $n_{\text{DH}}$  и  $1 - \beta_{\text{KWW}}(T_{\text{gd}})$  [4] увеличиваются

Значения параметров уравнений ДХ (6) и ФФТ (3)

Вещество	ПГ	ди-ПГ	ППГ-200	ППГ-425	ППГ-1025	ППГ-1200	ППГ-2025
$N_p$	1	2	3	7	17,2	20	34,5
$T = 303 \text{ K}$							
$\varepsilon_s$	28,4	19,0	14,7	8,5	6,25	6,0	5,5
$\varepsilon_{\infty def}$	2,29	2,26	2,18	2,23	2,21	2,20	2,22
$\varepsilon_{\infty DH}$	3,18	2,57	2,50	2,30	2,29	2,35	2,19
$\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty DH}$	25,22	16,43	12,2	6,2	3,96	3,65	3,31
$n_{DH}$	0,277	0,517	0,502	0,570	0,621	0,581	0,638
$m_{DH}$	0,971	0,940	0,935	0,955	0,844	0,975	0,879
$\tau_{DHe} \cdot 10^9, \text{ c}$	0,282	2,77	1,20	1,07	1,25	1,04	1,15
$\tau_{DHm} \cdot 10^{10}, \text{ c}$	2,26	16,0	7,14	5,56	6,06	5,13	5,71
$\tau_{VFT} \cdot 10^{10}, \text{ c}^*$	3,08	—	4,72	2,31	—	—	8,04
$T = 423 \text{ K}$							
$\varepsilon_s$	14,9	8,5	7,4	5,7	4,4	4,3	4,0
$\varepsilon_{\infty DH}$	2,31	2,25	2,27	2,09	2,07	2,04	2,05
$\varepsilon_{\infty def}$	2,12	2,10	2,03	2,08	2,07	2,04	2,07
$\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty DH}$	12,59	6,25	5,13	3,61	2,33	2,26	1,95
$n_{DH}$	0,215	0,289	0,277	0,422	0,529	0,530	0,573
$m_{DH}$	0,710	0,999	0,989	0,999	0,916	0,999	0,999
$\tau_{DHe} \cdot 10^{11}, \text{ c}$	0,634	1,25	1,10	2,10	3,57	4,38	6,41
$\tau_{DHm} \cdot 10^{11}, \text{ c}$	0,524	0,955	0,850	1,36	2,27	2,45	3,26
$\tau_{VFT} \cdot 10^{11}, \text{ c}^*$	0,512	—	0,964	2,10	—	—	2,25

\* Рассчитаны по данным работы [4].

с ростом ММ. Однако для ППГ-400 и ППГ-4000 параметры  $1 - \beta_{KWW}(T_{gd}) = 0,56$  [8] и  $1 - \beta_{KWW}(295 \text{ K}) = 0,49$  [9] различались по величине из-за отличия температур, но в обоих случаях не зависели от ММ, начиная с  $N_p \geq 7$ . Найденные нами  $n_{DH}$  не достигли предельного значения во всем изученном интервале  $2 \leq N_p \leq 34,5$  при 303 и 423 К. Согласно нашим данным, в анализируемом интервале температур параметры  $n_{DH}$  и  $m_{DH}$  зависят от температуры (см. табл. 1). По мере удаления от температуры стеклования  $T_{gd} = 195 \text{ K}$  для ди-ПГ наблюдалось лишь незначительное уменьшение от  $1 - \beta_{KWW}(T_{gd}) = 0,33$  до  $1 - \beta_{KWW}(225 \text{ K}) = 0,32$  [5].

Для нахождения параметров  $v_{0DH}$ ,  $\Delta$ ,  $B_{DH}$ ,  $T_c$ ,  $M_e$ ,  $\zeta$  в уравнениях ДХ (8)—(10) при температурах ниже 303 К были использованы результаты описания температурной зависимости временной релаксации ППГ уравнениями ФФТ (3) и (4) в работах [4, 5], параметры которых указаны в табл. 2 ( $\tau_{VFT} = \tau_m = 1/2\pi f_m$ ). Различия между величинами  $\tau_{VFT}$  при одних и тех же  $N_p$  в работах [4, 5] увеличиваются по мере приближения к  $T_{gd}$  (см. табл. 2).

В ППГ, способных к кристаллизации ( $M \geq 10^4$  [34]), вероятно, существуют кластеры с параллельно расположенными ОП цепочками, подобные кластерам в полиэтиленгликолях (ПЭГ) [34, 40, 41]), поскольку они содержат фракции с изотактической структурой ( $\text{CH}_3$ -группы двух соседних звеньев расположены по разные стороны от плоскости цепи). Однако кластеры такого типа не могут образовываться в анализируемых нами ППГ с  $M \leq 4000$ , так как молекулы этих веществ содержат примерно равные количества изо- и синдиотактических диад,

Т а б л и ц а 2

Молекулярная масса, число оксипропиленовых групп  $N_p$ , температура стеклования  $T_{gd}$ , параметры уравнений ФФТ (3), (4), КВВ (2) и ДХ (8)—(10)

Параметр	ПГ	три-ППГ	ППГ-425	ППГ-725	ППГ-2000	ППГ-4000	ПГ	ди-ППГ	три-ППГ	ППГ-69
	10 <sup>-3</sup> —10 <sup>10</sup> Гц, 174—323 К [ 4 ]						10 <sup>-4</sup> —10 <sup>4</sup> Гц, 165—234 К [ 5 ]			
$MM$	76	192	425	725	2000	4000	76	134	192	4000
$N_p$	1	3	7	12	34	69	1	2	3	69
$T_{gd}$ , К	169	192	197	200	201	201	168	195	193	198
$T_{\infty VFT}$ , К	116	155	162	169	171	172	120,4	143,9	155,4	170,1
$1 - \beta_{KWW}(T_{gd})$	0,33	0,46	0,56	—	—	0,56	0,28	0,33	—	—
$\tau_{\infty VFT} \cdot 10^{14}$ , с	0,863	7,93	3,32	20,9	43,9	37,6	11,2	0,054	5,13	229
$\tau_{\zeta} \cdot 10^{14}$ , с	3,21	2,48	2,28	2,24	2,23	2,23	3,48	3,00	3,03	2,96
$U_{\infty VFT}$ , кДж/моль	16,3	10,7	10,4	8,7	8,2	8,0	13,6	16,8	10,9	7,3
$U_{gVFT}$ , кДж/моль	52	56	59	56	56	58	48	64	56	52
$\tau_{VFT1} \cdot 10^3$ , с*	—	1,14	6,43	26,3	48,6	38,3	—	10,2	1,40	8,34
$\tau_{VFT2} \cdot 10^6$ , с*	0,254	2,23	3,08	6,04	8,77	6,13	—	8,41	2,23	5,35
$B_{DH}$ , кДж/моль	1,97	2,55	2,78	2,83	2,84	2,84	1,82	2,11	2,09	2,14
$f_B$ , ТГц	4,95	6,41	6,98	7,11	7,13	7,13	4,57	5,30	5,25	5,38
$f_{DH}$ , ТГц	18,44	2,01	4,79	0,792	0,363	0,423	1,42	295	3,10	0,07
$ H_{DH} - H_{DH_m} $ , кДж/моль	0,07	0,21	0,24	0,38	0,45	0,45	0,02	0,01	0,11	0,17

\*  $\tau_{VFT1}$  при 210 К и  $\tau_{VFT2}$  при 230 К рассчитаны по данным работы [ 4 ].

а их ОП цепь представляет собой нерегулярную в стереохимическом смысле последовательность с нарушением чередования СН<sub>3</sub>-групп в цепи [ 34 ]. Действительно, в ПЭГ-1500 и ПППГ-2000, имеющих равное число мономерных звеньев  $N_p$ , из-за меньшей гибкости закрученных цепочек молекул ПППГ-2000 переориентация сегментов в них более заторможена, чем в кластерах с параллельным расположением молекул в ПЭГ-1500 [ 10 ].

Из приведенных в табл. 1 результатов анализа экспериментальных ДРС ПППГ наибольший интерес представляет зависимость  $m_{DH}$  от  $N_p$ . При 303 К с ростом числа ОП групп  $N_p \geq 2$  параметр  $m_{DH}$  уменьшается ( $m_{DH} = 0,95912 - 0,00175N_p$ ), что соответствует усилению корреляции  $1 - m_{DH}$  процессов синхронного обмена молекулами между соседними кластерами. При 423 К значение  $m_{DH}$  примерно постоянно в интервале  $N_p = 2 - 34,5$  и равно 0,999, что свидетельствует о том, что при этой температуре межкластерные корреляции практически отсутствуют, т.е. процессы синхронного обмена происходят свободно, как в жидкостях с идеальным гидродинамическим движением [ 27—29, 31 ].

Параметр  $n_{DH}$ , отражающий корреляцию процессов перестройки структуры самих кластеров  $A_i \Leftrightarrow A_i + A_j$ , уменьшается с ростом температуры, при этом в отличие от  $m_{DH}$  с ростом числа ОП групп  $n_{DH}$  и время релаксации  $\tau_{DH_e}$  ПППГ увеличиваются вплоть до  $N_p = 34,5$  (см. табл. 1).

Зависимость  $\tau_{VFT}$  от  $N_p$  усиливается с понижением температуры. По данным работы [ 4 ], во всем интервале температур от 210 до 323 К значения  $\tau_{VFT}$  сначала увеличиваются с ростом  $N_p$  ( $2 \leq N_p \leq 34$ ), а при дальнейшем увеличении  $N_p$  ( $34 < N_p \leq 69$ ) — уменьшаются.

Температурные зависимости времен релаксации ПППГ, объединяющие значения  $\tau_{VFT}$  из работ [ 4, 5 ] и найденные нами  $\tau_{DH_m}$ , были описаны полиномами пятой степени  $\tau_{DH1} = a_0 + a_1/T + a_2/T^2 + a_3/T^3 + a_4/T^4 + a_5/T^5$  с погрешностями, не превышающими 1,1 %. Значения  $\tau_{DH1}$  использованы для расчета кажущихся энтальпий активации  $H_{DH_e}$  по уравнению [ 14, 15, 19 ]:

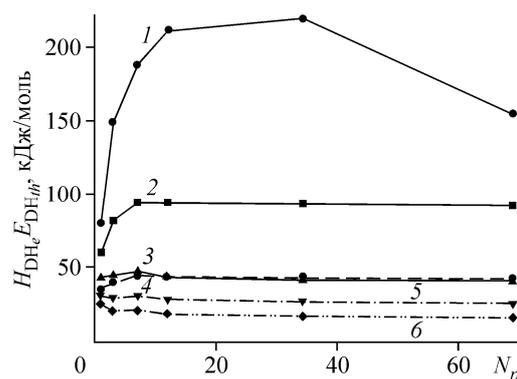
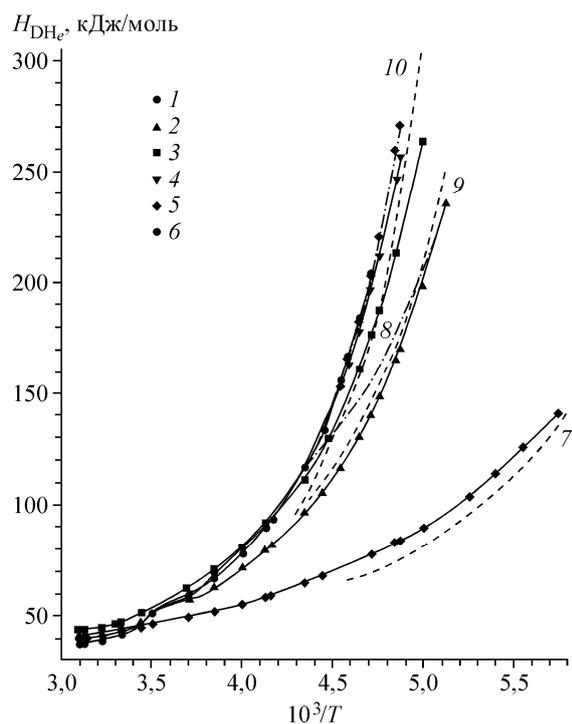


Рис. 2 (слева). Зависимость кажущейся энthalпии активации  $H_{DH_e}$  от  $1/T$ : 1 — ПГ, 2 — три-ПГ, 3 — ППГ-425, 4 — ППГ-725, 5 — ППГ-2000, 6 — ППГ-4000 (расчет по данным [4]), 7 — ПГ, 8 — ди-ПГ, 9 — три-ПГ, 10 — ППГ-4000 (расчет по данным [5])

Рис. 3 (справа). Зависимость кажущейся энthalпии активации  $H_{DH_e}$  (1—3) и энергия активации  $E_{DH}$  (4—6) ППГ от  $N_p$ : 1, 4 — 210 К, 2, 5 — 240 К, 3, 6 — 303 К

$$H_{DH_e} = k[d(\ln \tau_{DH_1})/d(1/T)]. \quad (11)$$

Зависимости  $H_{DH_e}$  от  $1/T$  и  $N_p$  при низких температурах представлены на рис. 2 и 3. Выше 313 К зависимости  $H_{DH_e}(1/T)$  подчиняются уравнению Аррениуса.

При 240 К найденное нами значение  $H_{DH_e} = 93$  кДж/моль для ППГ-4000 практически совпадает с приведенной в работе [9] величиной 90 кДж/моль. При 303 К и  $N_p \leq 7$  значения  $H_{DH_e}$  близки к энергиям МВС  $E_H$  ППГ с  $N_p = 1—8$ , рассчитанным в работе [42]. С увеличением ММ величины  $H_{DH_e}$  растут от 42 до 47 кДж/моль до  $N_p \leq 7$ . В интервале  $7 < N_p \leq 12$  величина  $H_{DH_e}$  ППГ уменьшается до 44 кДж/моль и затем при  $12 < N_p \leq 69$  остается практически постоянной (в пределах  $\pm 2$  кДж/моль). Эти значения  $H_{DH_e}$  лежат между величинами энергий активации вязкого течения  $E_\eta(1/T)$ , соответствующими среднему (35 кДж/моль) и высокотемпературному (52 кДж/моль) линейным участкам, выделенным из нелинейной зависимости  $E_\eta(1/T)$  ППГ с ММ = 540—9000 в интервале температур 263—353 К в работе [33].

Хотя строение кластеров в анализируемых нами ППГ, по всей видимости, отличается от строения кластеров в ПЭГ, релаксационные механизмы перестройки их структуры, вероятно, похожи [40, 41]. Крупномасштабный суммарный релаксационный процесс НЧ областей в ДРС ППГ связан с сегментальной подвижностью в процессах разрыва и образования новых МВС между водородом и кислородом О—Н-групп (ОН...ОН) и между водородом О—Н-группы и кислородом —С—О—С-группы (ОН...О—) соседних полимерных молекул ( $\alpha$ -релаксация), а также с переориентацией молекулы как целого ( $\alpha'$ -релаксация). Мелкомасштабный суммарный релаксационный процесс связан с внутримолекулярными крэнкшафтными движениями свободных —С—О—С-групп, которые не участвуют в образовании МВС, вокруг главной полимерной оси и с переориентацией свободных О—Н-групп.

С ростом ММ концентрация ОН-групп уменьшается, в то время как концентрация эфирного кислорода практически не меняется. Вследствие этого вероятность образования менее прочных ОН...О-связей увеличивается, а вероятность образования более прочных связей ОН...ОН между сегментами соседних полимерных молекул уменьшается, как и в ПЭГ [43]. При понижении температуры вероятность образования и тех, и других связей возрастает. С увеличением

количества молекул в кластерах ППГ энтальпия  $H_{DH_e}$  растет, при этом, как было отмечено выше, в интервале температур 240—303 К значение  $H_{DH_e}$  почти не меняется с ростом ММ ППГ при  $12 < N_p \leq 69$  (см. рис. 3). В работе [33] плотность, вязкость и ИК спектры зависели от ММ ППГ до более высоких  $N_p \leq 26$ .

Резкое увеличение  $H_{DH_e}$  по мере приближения к  $T_{gd}$  и усиление зависимости от  $N_p$  (см. рис. 3) может быть связано с изменением межкластерной структуры: кластеры с высокими степенями ассоциации и отличающимися друг от друга структурами начинают объединяться в агрегаты [30], в результате синхронные обмены молекулами между кластерами затрудняются. Вероятно, по этой причине резко возрастает и время релаксации: для ППГ-2000 от  $\tau_{VFT}(230 \text{ К}) = 8,77 \cdot 10^{-6}$  с до  $\tau_{VFT}(210 \text{ К}) = 4,86 \cdot 10^{-2}$  с, для ППГ-4000 от  $\tau_{VFT}(230 \text{ К}) = 6,33 \cdot 10^{-6}$  с до  $\tau_{VFT}(210 \text{ К}) = 3,83 \cdot 10^{-2}$  с [8]. По-видимому, и для параметра  $m_{DH}$ , характеризующего межкластерную структуру, с понижением температуры возможно усиление зависимости от  $N_p$ , как это имеет место для  $H_{DH_e}$  и  $\tau_{VFT}$ .

Анализ нелинейных температурных зависимостей времен релаксации  $\tau_{DH_{th}} = 1/\omega_{DH_{th}}$  ППГ с помощью уравнения ДХ (8) требует подбора параметров  $\tau_{0DH}$ ,  $\Delta$ ,  $E_{DH_{th}}$ ,  $B_{DH}$ ,  $T_c$ .

Следуя [28, 29], характеристические температуры  $T_c$  выбирали равными температурам стеклования  $T_{gd}$  ППГ (см. табл. 2).

Величину  $B_{DH}$  находили следующим образом. Если в уравнении (11) заменить  $\tau_{DH1}$  на  $\tau_{DH_{th}}$ , то, используя уравнения (5), (7) и (8), получим для  $H_{DH}$  следующее выражение:

$$H_{DH} = H_{DH_{th}} + (1 - M_e) \left[ B_{DH} + kT_e M_e + k \frac{T_c}{T} \frac{dM_e}{d(1/T)} \right] + k \frac{T_c(1 - M_e^2) - 2M_e \frac{T_c}{T} \frac{dM_e}{d(1/T)}}{1 - T_c(1 - M_e^2)/T}, \quad (12)$$

полагая, что  $H_{DH_{th}} = E_{DH_{th}} + \partial E_{DH_{th}} / \partial(1/T)$ . С помощью этого уравнения можно подобрать величину  $B_{DH}$ , которая, согласно [28], не зависит от температуры.

Значения  $B_{DH}$  (см. табл. 2) соответствуют тому случаю, когда в уравнении ДХ (12) различия  $|H_{DH} - H_{DH_{th}}| \leq 0,30$  кДж/моль. Видно, что при увеличении  $N_p$   $B_{DH}$  почти не меняется (при  $N_p \geq 2$  при расчете по данным [5]  $B_{DH} \approx 2,1$  кДж/моль, при использовании данных [4]  $B_{DH} \approx 2,8$  кДж/моль при  $N_p \geq 7$ ).

Определив  $B_{DH}$ , можно было рассчитывать  $M_e$  по уравнению (7) и, соответственно, среднюю разницу энергий между минимумами  $2(B_{DH} + kT_c M_e)$ . Энергии  $B_{DH} + kT_c M_e$ , найденные по данным работ [4, 5], различаются по величине, но в обоих случаях слабо зависят от температуры (рис. 4). С ростом  $N_p$  от 3 до 12 (для три-ППГ, ППГ-425, 725) значение  $B_{DH} + kT_c M_e$  увеличивается, а начиная с ППГ-2000 остается постоянным при  $34 \leq N_p \leq 69$ . Энергии  $B_{DH} + kT_c M_e$  того же порядка, что и энергии диполь-дипольных ориентационных взаимодействий полимерных цепей  $E_{dd}$  ППГ при  $N_p = 1-8$  в работе [42].

Для определения других параметров:  $\tau_{0DH}$ ,  $\Delta$ ,  $E_{DH_{th}}$  — в качестве первого приближения использовали уравнение ФФТ (3). Величину  $\tau_{0DH}$  полагали равной  $\tau_{\infty VFT}$  (см. табл. 2).

Величины  $\tau_{\infty VFT}$  меняются в широких пределах. За исключением ди-ППГ и ППГ-69, они того же порядка, что и времена релаксации  $\tau_{IR_m} = 1/2\pi f_{IR_m} \approx 1,6 \cdot 10^{-13}$  с и  $3,2 \cdot 10^{-14}$  с, соответствующие максимумам  $f_{IR_m}$  полос резонансного поглощения ИКС для ППГ-400 при 298 К [12].

Подставив в уравнение (8) времена  $\tau_{DH_{th}} = \tau_{DH_e}$ ,  $\tau_{0DH} = \tau_{\infty VFT}$  и выбранные выше  $B_{DH}$ ,  $T_c = T_{gd}$ ,  $M_e$ , можно определить  $\Delta = kT \{ \ln[f(T)\tau_{DH_e}] - \ln\tau_{\infty VFT} \}$ . За счет функции  $f(T)$  значения  $\Delta$  выше  $U_{VFT}$ . Затем с помощью уравнения (5) были рассчитаны значения энергии активации  $E_{DH} = \Delta - B_{DH} - kT_c M_e$ . Температурную зависимость  $E_{DH}$  уточняли с помощью полинома  $E_{DH} = ax + bx^2 + cx^3 + dx^4$ , где  $x = T/(T - T_{\infty VFT})$ , используя уравнение ФФТ (4) как первое приближение.

Зависимость энергии активации  $E_{DH}$  ППГ от  $N_p$  и  $1/T$  представлена на рис. 3 и 4. Температурные зависимости энергий активации  $E_{DH}$  ППГ, полученные по данным работ [4, 5], отлича-

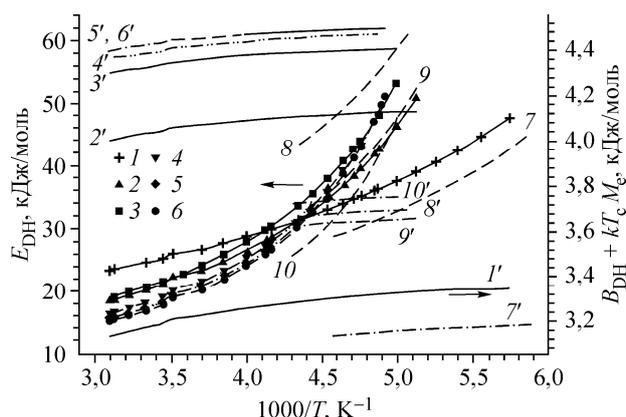


Рис. 4. Зависимость энергии активации  $E_{DH}$  (1—10) и энергии  $B_{DH} + kT_c M_e$  (1'—10') от  $1/T$ : 1, 1' — ПГ, 2, 2' — три-ПГ, 3, 3' — ППГ-425, 4, 4' — ППГ-725, 5, 5' — ППГ-2000, 6, 6' — ППГ-4000 (рассчитаны по данным работы [4]), 7, 7' — ПГ, 8, 8' — ди-ПГ, 9, 9' — три-ПГ, 10, 10' — ППГ-69 (рассчитаны по данным работы [5])

ются (см. рис. 4). Зависимость  $E_{DH}$  от ММ наблюдается до  $N_p \leq 12$  (см. рис. 3), при  $N_p > 12$  различие значений  $E_{DH}$  ППГ-2000 и 4000 не превышает 0,5 кДж/моль.

При сделанных выше предположениях различия между величинами  $\tau_{DH_{th}}$ , рассчитанными по уравнению ДХ (8), и  $\tau_{VFT}$  [4, 5] не превышали 2 %.

Таким образом, модель ДХ позволяет описывать нелинейную температурную зависимость времени релаксации ППГ и, в отличие от уравнений ФФТ (3) и (4), разделять энергии активации  $E_{DH}$  и диполь-дипольных ориентационных взаимодействий цепей  $B_{DH} + kT_c M_e$ .

Как видно из табл. 1 и 2, необходимый для вычисления среднестатистических квадратов дипольных моментов кластеров  $\langle \mu_c^2 \rangle$  по уравнению ДХ (10) набор параметров был доступен только для ПГ, ди-ПГ, ППГ-425 и ППГ-2000 при 303 и 423 К. Кроме того, поскольку параметры  $B_{DH}$  находили из температурной зависимости времени релаксации  $\tau_{VFT}$  [4, 5], близкого к значениям  $\tau_{DH_m}$  [8, 9] (см. табл. 1), в уравнение ДХ (10) вместо  $\omega_{DH_e} = 1/\tau_{DH_e}$  подставляли величины  $\omega_{DH} = 1/\tau_{DH_m}$ .

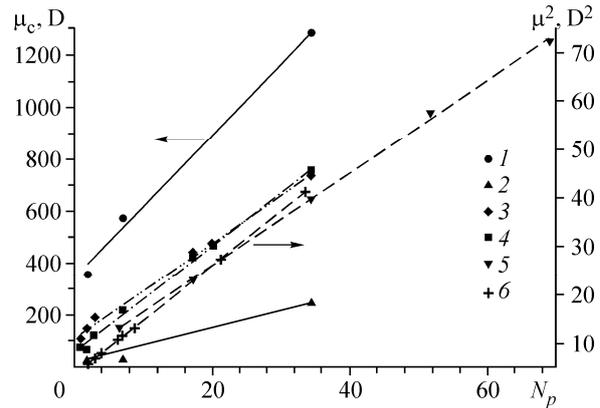
Как отмечается в работах [27, 28, 31], частота  $\zeta$ , необходимая для расчета по уравнению (10), может меняться в интервале  $0 < \zeta \leq \nu_{0DH}$ . Было предложено два способа выбора ее величины. Первый способ, рассмотренный выше, позволил нам рассчитать линейные частоты ППГ  $f_B = B_{DH}/hN_A$  (см. табл. 2). Найденные значения  $f_B$  находятся в области частоты второго максимума  $f_{IR_m} \approx 5$  ТГц в ИКС ППГ-400 при 298 К [12]. Но здесь следует отметить еще один важный факт. В отличие от ППГ-400, ИКС ПГ изучен в широком интервале температур — 184—363 К [44]. Согласно этим экспериментальным данным, частоты максимумов обоих резонансных пиков  $f_{IR_m}$  ПГ практически не зависят от температуры. Таким образом, подтверждается справедливость сделанного выше предположения о независимости параметра  $B_{DH}$  от температуры.

Но в работе [28] предлагается и второй приближенный способ оценки  $\zeta$ : соотношение с частотой  $\nu_{0DH} = 1/\tau_{0DH} = 1/\tau_{\infty VFT}$ . В табл. 2 приведены значения  $f_{0DH} = 1/2\pi\tau_{\infty VFT}$ . В отличие от частот  $f_B$ , которые для анализируемых ППГ являются величинами примерно одного порядка, между значениями  $f_{0DH}$  наблюдается большой разброс. Такое различие, вероятно, является следствием разных способов определения  $\tau_{\infty VFT}$  и  $B_{DH}$ . Значения  $\tau_{\infty VFT}$  были получены в работах [4, 5] при описании уравнением ФФТ (3) экспериментальных времен релаксации  $\tau_m$ . Величины  $B_{DH}$  выбирались нами на основании усредненных с помощью этого уравнения значений  $\tau_{VFT}$ .

При расчетах дипольных моментов кластеров  $\langle \mu_c^2 \rangle$  в уравнение (10) подставляли  $\omega_{DH} = 1/\tau_{DH_m}$ ,  $\zeta_B = 2\pi f_B$ ,  $\zeta_{0DH} = 2\pi f_{0DH}$ . Как и следовало ожидать, в случае  $\zeta_{0DH} = 2\pi f_{0DH}$  наблюдался большой разброс величин  $\langle \mu_c^2 \rangle$  ППГ. При использовании  $\zeta_B = 2\pi f_B$  такого большого разброса не было, но значения  $\langle \mu_c^2 \rangle$  получались большими, и линейная зависимость от  $N_p$  наблюдалась только для  $\mu_c$ :  $\mu_c(303 \text{ К}) = 335,44 + 27,65N_p$  и  $\mu_c(423 \text{ К}) = 19,53 + 6,69N_p$  (рис. 5).

Зависимость  $\mu_c = a + \mu_0 N_p$  позволяет оценить число звеньев, переориентирующихся в процессе релаксации. Будем считать, что коэффициент  $\mu_0$  характеризует суммарный дипольный момент переориентирующихся ОП групп, а дипольный момент —ОСНСН<sub>3</sub>СН<sub>2</sub>-группы при-

Рис. 5. Зависимость  $\mu_c$ ,  $\langle \mu_m^2 \rangle$  и  $\langle \mu_v^2 \rangle$  ППГ (1—4) и ПЭГ (5, 6) от  $N_p$ : 1 —  $\mu_c$  при 303 К, 2 —  $\mu_c$  при 423 К, 3 —  $\langle \mu_m^2 \rangle$  при 303 К [2, 3], 4 —  $\langle \mu_m^2 \rangle$  при 423 К [2, 3], 5 —  $\langle \mu_v^2 \rangle$  ППГ при 293 К [46], 6 —  $\langle \mu_v^2 \rangle$  ПЭГ при 293 К [46]



мерно равен дипольному моменту молекулы дипропилового эфира  $C_3H_7-O-C_3H_7$  в газовой фазе  $\mu_v = 1,18$  Д [45]. Тогда число переориентирующихся ОП групп  $\mu_0/\mu_v$  получается порядка 23,4 при 303 К и 5,7 при 423 К. В процессе релаксации участвуют ОП цепочки двух соседних молекул. Поэтому среднее число переориентирующихся ОП звеньев  $s$  одной молекулы равно 12,7 и 2,85 соответственно. Когда величины  $s$  меньше  $N_p$ , они определяют размер переориентирующего сегмента. При 303 К это условие выполняется только в ППГ-2025, а при 423 К — в ППГ-425 и ППГ-2025. В ди-ППГ значения  $s$  больше  $N_p$ . Вероятно, это обусловлено тем, что, кроме переориентации ОП групп, значителен вклад переориентации концевых ОН-групп, дипольный момент которых не учитывался при оценках  $s$ .

На рис. 5 значения  $\mu_c$  сравниваются со среднестатистическими квадратами дипольных моментов молекул ППГ в газовой фазе  $\langle \mu_v^2 \rangle$ , измеренных в работе [46], и в жидкой фазе  $\langle \mu_m^2 \rangle$ , рассчитанных по формуле Онзагера—Кирквуда—Фрелиха (ОКФ) [35, 47], учитывающей ближний ориентационный порядок соседних молекул:

$$\langle \mu_m^2 \rangle = g \langle \mu_v^2 \rangle = \frac{9V_m kT (\epsilon_s - \epsilon_{\infty def}) (2\epsilon_s + \epsilon_{\infty def})}{4\pi N_A \epsilon_s (\epsilon_{\infty def} + 2)^2}, \quad (13)$$

где  $g$  — фактор корреляции ОКФ, учитывающий ассоциацию молекул.

Как отмечалось выше, в уравнениях ДХ (5)—(10) в явном виде не учитывается ориентация как дипольных моментов звеньев в молекулах ППГ, так и самих молекул в кластерах, поэтому количественно определять степень ассоциации отношениями  $\mu_c/\mu_v$  или  $\mu_c/\mu_m$  нельзя.

Изменения  $\langle \mu_v^2 \rangle$  и  $\langle \mu_m^2 \rangle$  ППГ описываются линейной зависимостью:  $\langle \mu_v^2 \rangle = (2,59)^2 + (0,98)^2 N_p$  при 293 К,  $\langle \mu_m^2 \rangle = (3,23)^2 + (1,003)^2 N_p$  при  $N_p \geq 7$  и 303 К и  $\langle \mu_m^2 \rangle = (2,97)^2 + (1,03)^2 N_p$  при  $N_p \geq 3$  и 423 К с погрешностью меньше 10 % (см. рис. 5). Аналогичную линейную зависимость наблюдали для ПЭГ:  $\langle \mu_v^2 \rangle = (1,83)^2 + (1,06)^2 N_p$  [46] и  $\langle \mu_v^2 \rangle = (2,04)^2 + (1,06)^2 N_p$  [48] при  $N_p \geq 1$  и 293 К,  $\langle \mu_m^2 \rangle = (3,1)^2 + (1,4)^2 N_p$  при  $N_p \geq 1$  и 343 К [49]. Коэффициенты  $\mu_0$  для  $\langle \mu_v^2 \rangle$  ППГ и ПЭГ близки к дипольному моменту связи С—О  $\mu_{CO} = 1,04$  Д в диэтиловых эфирах ПЭГ [50].

Если предположить, что величина  $\langle \mu_v^2 \rangle$  ПЭГ и ППГ не зависит от температуры, тогда можно оценить фактор корреляции ОКФ по уравнению (13)  $g = \langle \mu_m^2 \rangle / \langle \mu_v^2 \rangle$ . В зависимости от выбранного значения  $\langle \mu_v^2 \rangle$  для ПЭГ при 343 К с ростом  $N_p$  от 2 до 34  $g$  уменьшается от 2,13 до 1,78 [48, 49] или от 2,56 до 1,86 [46, 49], а для ППГ с ростом  $N_p$  от 7 до 34 — только от 1,29 до 1,13. Величины  $g > 1$  свидетельствуют о стремлении дипольных моментов соседних молекул к параллельной ориентации. Более высокие значения  $g$  для ПЭГ согласуются с отмеченным выше параллельным расположением полиоксиэтиленовых цепей в кластерах. Наличие боковых  $CH_3$ -групп приводит к закручиванию полиоксипропиленовых цепочек [8, 34], и структура ППГ становится менее упорядоченной.

Различие молекулярной структуры ПЭГ и ППГ проявляется в поведении  $\langle \mu_m^2 \rangle$ . Для  $\langle \mu_m^2 \rangle$  ПЭГ величина  $\mu_0$  близка к значению дипольного момента диметилового эфира  $CH_3-O-CH_3$ ,  $\mu_v = 1,28 - 1,32$  Д [45], который может рассматриваться как дипольный момент ОЭ-группы

—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>— [48]. Для  $\langle \mu_m^2 \rangle$  ППГ величина  $\mu_0$  меньше дипольного момента дипропилового эфира C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>—O—C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>  $\mu_v = 1,18$  Д [45], который по аналогии следовало бы рассматривать как дипольный момент ОП группы —C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>—O—C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>—. Но значение  $\mu_0$ , во-первых, близко к дипольному моменту связи С—О  $\mu_{CO}$ , как и для  $\langle \mu_v^2 \rangle$ ; во-вторых,  $\langle \mu_m^2 \rangle$  зависит от ММ, в то же время при  $N_p \geq 20$   $\langle \mu_m^2 \rangle$  ППГ практически не зависит от температуры в интервале 303—423 К (см. рис. 5).

В отличие от  $\langle \mu_m^2 \rangle$  ППГ дипольные моменты кластеров  $\mu_c$  при  $N_p \geq 2$  убывают с ростом температуры (см. рис. 5), т.е. они более чувствительны к изменению микроструктуры ППГ при разрушении МВС и ВМС.

### ВЫВОДЫ

Одновременный анализ амплитуды и времени релаксации ДРС ППГ с помощью уравнений ДХ (5)—(10) в широком интервале частот и температур позволяет получать информацию об энергиях процессов перестройки микроструктуры ППГ, дипольных моментах кластеров и сегментов, переориентирующихся при разрывах и образовании МВС.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Онищенко С.Г., Левин В.В. // Вестн. Моск. ун-та. Химия. — 1974. — № 2. — С. 241 — 243; Там же. — 1975. — № 3. — С. 287 — 289.
2. Онищенко С.Г., Левин В.В. — 1976. — 13 с. — Деп. в ВИНТИ 09.04.76, № 2220.
3. Левин В.В. — 1986. — 502 с. — Деп. в ВИНТИ 21.02.86, № 2940.
4. Park I.S., Saruta K., Kojima S. // J. Phys. Soc. Jpn. — 1998. — **67**, N 12. — P. 4131 — 4138.
5. Leon C., Ngai K.L., Roland C.M. // J. Chem. Phys. — 1999. — **110**, N 23. — P. 11585 — 11591.
6. Bauer M.E., Stockmayer W.H. // Ibid. — 1965. — **43**, N 12. — P. 4319 — 4325.
7. Johari G.P. // Polymer. — 1986. — **26**, N 6. — P. 866.
8. Schönhals A., Stauga R. // J. Chem. Phys. — 1998. — **108**, N 12. — P. 5130 — 5136.
9. Andersson S.P., Andersson O. // Macromolecules. — 1998. — **31**, N 9. — P. 2999 — 3006.
10. Sengwa R.J. // J. Mol. Liq. — 2003. — **108**, N 1-3. — P. 47 — 60.
11. Casalini R., Roland C.M. // Phys. Rev. B. — 2004. — **69**, N 9. — P. 094202-1 — 094202-7.
12. Xu M., Eyring E.M., Petrucci S. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. — 1996. — **92**, N 24. — P. 4969 — 4976.
13. Havriliak S., Negami S. // Polymer. — 1967. — **8**, N 8. — P. 161 — 210.
14. Бартнев Г.М., Бартнева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. — М.: Химия, 1992.
15. Бартнев Г.М., Зеленев Ю.В. Курс физики полимеров. — Л.: Химия, 1976.
16. Перепечко И.И. Свойства полимеров при низких температурах. — М.: Химия, 1977.
17. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. — М.: Химия, 1978.
18. Бартнев Г.М., Ломовской В.А. // Журн. физ. химии. — 2003. — **77**, № 12. — С. 2266 — 2276.
19. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963. *Ferry J.D. Viscoelastic properties of polymers.* — N. Y. — L., 1961.
20. Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. Туннельные явления в химической физике. — М.: Наука, 1986.
21. Бакай А.С. Поликластерные аморфные тела. — М.: Энергоатомиздат, 1987.
22. Ростиаивили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. — Л.: Химия, 1987.
23. Leon C., Ngai K.L. // J. Phys. Chem. B. — 1999. — **103**, N 20. — P. 4045 — 4051.
24. Ngai K.L., Lunkenheimer P., Leon C. et al. // J. Chem. Phys. — 2001. — **115**, N 3. — P. 1405 — 1413.
25. Ngai K.L. // J. Non-Cryst. Solids. — 2005. — **351**. — P. 2635 — 2642.
26. Adam G., Gibbs J.H. // J. Chem. Phys. — 1965. — **43**, N 1. — P. 139 — 146.
27. Dissado L.A., Hill R.M. // Nature. — 1979. — **279**. — P. 685 — 689.
28. Dissado L.A., Hill R.M. // Philos. Mag. Part B. — 1980. — **41**, N 6. — P. 625 — 642.
29. Dissado L.A., Hill R.M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. — 1982. — **78**, N 1. — P. 81 — 93.
30. Hill R.M., Dissado L.A. // J. Phys. C. — 1982. — **15**, N 25. — P. 5171 — 5193.
31. Dissado L.A., Hill R.M. // Proc. R. Soc. Lond. A. — 1983. — **390**. — P. 131 — 180.
32. Hill R.M. // Phys. Stat. Solidi B. — 1981. — **103**, N 1. — P. 319 — 328.
33. Кузнецов В.Н., Лесневская Л.В., Петрова В.А. и др. // Высокомолек. соед., сер. А. — 1969. — **11А**, № 1. — С. 213 — 219.

34. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. – М.: Химия, 1976.
35. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. – М.: Высшая школа, 1980.
36. Tamarit J.L., Perez-Jubindo M.A., Fuente M.R. // J. Phys.: Condens. Mat. – 1997. – **9**. – P. 5469 – 5477.
37. Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. – М.: Мир, 1980. Forsythe G.E., Malcolm M.A., Moler C.B. Computer methods for mathematical computations. – N. J.: Prentice-Hall, INC. Englewood Cliffs, 07632, 1977.
38. Левин В.В. Физика и физико-химия жидкостей. – М.: Изд-во МГУ, 1972. – Вып. 1. – С. 176 – 190.
39. Alvarez F., Alegria A., Colmenero J.R. // Phys. Rev. B. – 1991. – **44**, N 14. – P. 7306 – 7312; Ibid. – 1993. – **47**, N 3. – P. 125 – 130.
40. Utzel H., Wessling E., Dachwitz E., Stockhausen M. // Colloid. Polymer Sci. – 1990. – **268**, N 4. – P. 330 – 336.
41. Schrödle S., Buchner R., Kunz W. // J. Phys. Chem. B. – 2004. – **108**, N 20. – P. 6281 – 6287.
42. Атовмян Е.Г., Батулин С.М., Федотова Т.Н. // Высокомолек. соед. – 1989. – **31A**, № 8. – С. 1685 – 1690.
43. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А. // Журн. общей химии. – 2007. – **77**, вып. 7. – С. 1134 – 1143.
44. Kojima S., Saruta K., Yoshihara A. // Jpn. J. Appl. Phys. Part 1. – 1997. – **36**, N 5B. – P. 2981 – 2984.
45. Справочник по дипольным моментам / Ред. О.А. Осипов, В.И. Минкин, А.Д. Гарновский. – М.: Высшая школа, 1971.
46. Loveluck G.D. // J. Chem. Soc. – 1961. – N 11. – P. 4729 – 4732.
47. Фрелих Г. Теория диэлектриков. – М.: ИЛ, 1960. Fröhlich H. Theory of dielectrics. – Oxford: Clarendon press, 1958.
48. Marchal J., Benoit H. // J. Polymer Sci. – 1957. – **23**, N 103. – P. 223 – 232.
49. Левин В.В., Подловченко Т.Л. // Физика и физико-химия жидкостей. – М.: Изд-во МГУ, 1973. – Вып. 2. – С. 27 – 45.
50. Kotera A., Suzuki K., Matsumura K. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1962. – **35**, N 5. – P. 797 – 801.