

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1972

---

---

УДК 539.3:541.64

### О МЕХАНИЗМАХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРАХ РАЗНЫХ КЛАССОВ

*Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев*

Изучение взаимосвязи строения полимеров на молекулярном и надмолекулярном уровнях и их физических свойств проводится с целью накопления данных, необходимых для решения проблемы создания полимерных материалов с нужными для техники свойствами. Ранее исследователи находили много общего у полимеров с жидкими и даже газообразными веществами [1—5], но начиная с 50-х годов после обнаружения в аморфных полимерах надмолекулярных образований [6] и появления гипотезы Каргина, Китайгородского и Слонимского [7] о пачечных и глобуллярных первичных надмолекулярных структурах, обнаружилось много общего между полимерами и низкомолекулярными твердыми веществами [8—10]. Как и в физике металлов, начали изучать структурные особенности полимеров методами поляризационной оптической микроскопии (по аналогии с металлографией появился термин «полимерография»), используя способ травления шлифованных срезов блоков полимеров. Если раньше различными физическими методами изучали в основном процессы, связанные с подвижностью сегментов, то последние годы, как и в металлофизике [11, 13], большое внимание уделяется исследованию процессов, связанных с локальной подвижностью. Наряду с известной аналогией между структурой и физическими свойствами различных низко- и высокомолекулярных твердых тел для полимеров, благодаря их сложной молекулярной и надмолекулярной организации, характерно своеобразие релаксационных явлений, по-разному проявляющееся для полимеров различных классов [14]. При этом кроме однокомпонентных полимерных систем необходимо рассматривать и модифицированные полимерные системы, включающие со-полимеры (статистические, блок- и привитые сополимеры) и механические смеси (гомогенные и гетерогенные) полимеров.

При проведении измерений различных физических величин в широком температурно-временном диапазоне для полимеров указанных выше классов характерно проявление нескольких областей релаксации (реже проявляются две или даже одна область). В литературе эти области различными исследователями называются по-разному (основные, главные, вторичные побочные,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -релаксации и т. п.). При этом отсутствует единство смысла, вкладываемого разными авторами в эти подчас совершенно одинаковые наименования. Так как единство обозначений важно для однозначного понимания природы тех или иных релаксационных процессов, а символические обозначения (находящие широкое применение в работах зарубежных исследователей) способствуют компактному изложению результатов эксперимента, нам представляется целесообразным обозначение областей релаксации начальными буквами греческого алфавита ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ), придерживаясь при этом строгого однообразия. Ввиду того, что резкое изменение сегментальной подвижности при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние имеет место для всех полимеров и обнаруживается самыми разными физическими методами, данную область ре-

лаксации целесообразно обозначать буквой  $\alpha$ . Релаксационную область, связанную с движением боковых групп, при этом следует называть областью  $\beta$ -релаксации. Область релаксации, отвечающую движению атомных групп в основных цепях, можно называть областью  $\gamma$ -релаксации. И, наконец, область релаксации, проявляющуюся в результате изменения подвижности отдельных атомных групп в боковых привесках (или концевых атомных групп), целесообразно называть областью  $\delta$ -релаксации. Следует иметь в виду, что у кристаллических полимеров механический релакс-

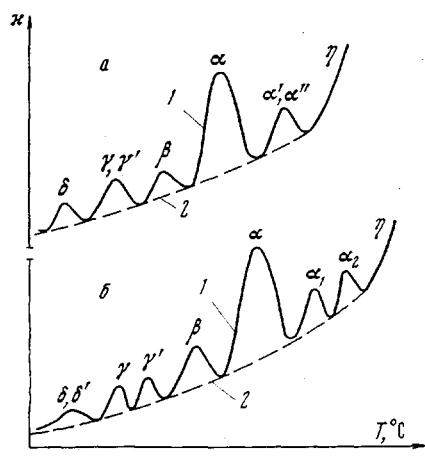
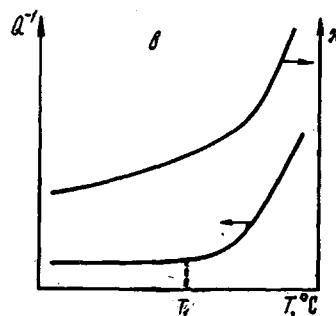


Рис. 1. Схематическое изображение собственно механических потерь (1) и фона механических потерь (2) для аморфных (а) и кристаллических полимеров (б); сопоставление фона механических потерь для металлов ( $Q$ ) и полимеров ( $x$ ) (в)



сационный спектр богаче, чем у аморфных (рис. 1). Фон механических потерь, на котором проявляются релаксационные максимумы аморфных и кристаллических полимеров, также отличается: у последних он заметно ниже в широком интервале температур (рис. 1, кривые 2). У аморфных полимеров выше области стеклования отчетливо проявляется высокотемпературный процесс, который Бойером связывается с движением макромолекул как целого. Подобный вывод делается на том основании, что этот процесс наблюдается лишь для линейных полимеров и характер его проявления зависит от молекулярной массы полимера  $M$ . Нам представляется, что природа проявления данной высокотемпературной области релаксации иная: она обусловлена преодолением физических узлов большей прочности. Так как физические узлы в линейных полимерах с достаточно большой  $M$  могут иметь существенно различающуюся прочность (перехлести, зацепления, переплетения, клубки, первичные надмолекулярные образования), в принципе при весьма тщательных экспериментах, по-видимому, можно наблюдать несколько высокотемпературных областей релаксации. На модельных каучукоподобных системах (полиизопреновый и полидивиниловый каучуки) разного молекулярно-массового состава проявление высокотемпературной области релаксации наблюдали Сидорович и Гаштольд [15]. Хотя температурное положение данной области релаксации зависело от  $M$  (являлось ее линейной функцией), делать вывод о том, что этот процесс обусловлен движением макромолекул как целого, с нашей точки зрения, нет оснований. Известно, что даже в вязко-текучем состоянии перемещение макромолекул друг относительно друга происходит отдельными сегментами. В высокоэластическом состоянии при повышении температуры увеличивается гибкость макромолекул, размеры сегментов уменьшаются и даже сверхпрочные физические узлы становятся лабильными. Ясно, что чем больше  $M$  (длиннее цепи) линейного полимера, тем больше вероятность существования физических узлов повышенной прочности, преодоле-

ние которых приводит к появлению релаксационной области, которая может быть охарактеризована достаточно большим температурным коэффициентом времени релаксации. Роль прочных физических узлов в линейных полимерах с большим  $M$  ранее была отчетливо показана на примере полизобутилена и полибутилметакрилата в работах Кабина [16], который установил, что релаксационные механические свойства этих неструктурированных полимеров удовлетворительно описываются теорией Бикки [17], развитой им для сеточных полимеров (отличие состоит в существовании более широкого релаксационного спектра, чем это следует из теории Бикки). Таким образом, можно говорить о качественной аналогии проявления роли в релаксационных процессах химических (первичных) и физических (вторичных) узлов.

В наших работах экспериментально было показано, что и у сеточных каучукоподобных полимеров, содержащих непрочные поперечные химические связи, проявляется высокотемпературная область релаксации, обусловленная обратимым разрывом слабых первичных узлов [18, 19]. Следовательно, в основе высокотемпературных процессов релаксации лежат разрывы в одном месте и восстановления узлов различного вида и природы в другом, в отличие от процесса, связанного с перестройкой физических узлов, характеризующихся менее широким релаксационным спектром. Так как все высокотемпературные области релаксации аморфных полимеров связаны с движением различной длины участков основных цепей, их целесообразно обозначать  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  и т. д. Для кристаллических полимеров при повышенных температурах (выше температуры стеклования  $T_c$ ) также характерно проявление областей релаксации, но они связаны с подвижностью иной природы (движением частей макромолекул и боковых групп в местах дефектов структуры, движением участков цепей и элементов надмолекулярных структур в области предплывания полимеров). Поэтому высокотемпературные процессы релаксации кристаллических полимеров целесообразно обозначать  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и т. д. (или называть их процессами  $\eta$ -,  $\theta$ -релаксации).

Природа фона механических потерь полимеров, в определенном температурном интервале мало зависящего от температуры, а в области повышенных температур изменяющегося с температурой почти экспоненциально, в настоящее время практически не изучена, в то же время экспериментальными работами металлофизиков показано, что фон внутреннего трения низкомолекулярных твердых тел связан с диффузией точечных дефектов и скольжением дислокаций. На основании наших исследований релаксационных явлений в полимерах разных классов мы пришли к выводу, что природа фона механических потерь связана с неоднородностью структуры (на молекулярном и надмолекулярном уровнях) полимеров, проявляющейся в широком интервале температур. В отличие от металлов (где кривая фона может быть четко разделена на два участка:  $Q^{-1} \neq f(T)$  и  $Q^{-1} = f(T)$ ) фон механических потерь полимеров монотонно (сначала медленно, а потом все более резко) повышается с ростом температуры (рис. 1, в). Это явление связывается нами с увеличением количества и размеров кинетических единиц, принимающих участие в релаксационных процессах [20]. Фон механических потерь полимеров является важнейшей характеристикой их релаксационных процессов. Он отражает структурные особенности и физическое состояние полимеров, являясь весьма сложным по своей природе, и зависит от особенностей внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Нами установлено, что фон внутреннего трения  $\kappa_0$  в полимерах зависит от их структуры, частоты внешнего воздействия  $\omega$ , температуры  $T$  и величины напряжения  $\sigma$ . Следовательно,  $\kappa_0$  можно представить в виде следующей функции:

$$\kappa_0 = f(\gamma, \omega, T, \sigma), \quad (1)$$

где  $\gamma$  — обобщенный структурный параметр. Каждый релаксационный процесс в полимерах, проявляющийся в виде максимума на монотонно повы-

шающимся фоне в простейшем случае может быть охарактеризован усредненным (наивероятнейшим) временем релаксации  $\tau_n = \tau_0 \cdot \exp(U/RT)$ . Здесь предэкспоненциальный множитель для полимеров равен  $\tau_0 = (0,3-1) \cdot 10^{-12}$  сек. (для низкомолекулярных жидкостей по Френкелю [21]  $\tau_0 = 10^{-13}$  сек.) в зависимости от эффективных размеров (занимаемый объем и характер окружения) кинетических единиц. Так как  $\ln \tau = \ln \tau_0 + U/k \cdot 1/T$ , величину  $U$  следует называть температурным коэффициентом времени релаксации (ввиду того, что  $kT$  — это статистическая температура, выражаяющаяся в единицах энергии), его размерность также единицы энергии, например эрг. Хотя при изучении релаксационных явлений часто используют величину, называемую энергией активации, имеющую размерность ккал/моль, в ряде случаев это оказывается лишним физического смысла. Прежде всего, если считать  $U$  величиной, имеющей физический смысл энергии активации, для полимеров отнесение единицы теплоты (кал) на моль не имеет смысла. Кроме того, получающиеся в ряде случаев из экспериментов значения  $U \approx 100$  ккал/моль, превышающие величины энергии диссоциации химических связей, также лишены физического смысла. Предположения, что такие значения могут быть объяснены для области повышенных температур кооперативностью процесса или разрушением надмолекулярных структур, не являются в достаточной степени обоснованными. Учитывая это, можно сделать вывод, что правильнее всего называть  $U$  температурным коэффициентом времени релаксации (термин «кажущаяся энергия активации» представляется нам неудачным) и выражать его в единицах энергии (эрг, эв и т. д.). В большинстве случаев описывать релаксационные явления в полимерах с помощью одного наивероятнейшего времени релаксации не удается главным образом из-за отличия эффективных размеров однородных кинетических единиц ввиду сложности и неравномерности их окружения. При этом для линейных релаксационных процессов целесообразно использовать представление о релаксационном спектре, отличающемся для разных процессов своей шириной (например, спектры времен релаксации локальных процессов шире, чем спектры сегментальных процессов). Количественно это учитывается введением параметра ширины спектра  $\alpha_r$ , который может быть определен из универсального соотношения Гаврильяка и Негами [3]

$$J^*(\omega) - J_\infty = \frac{J_0 - J_\infty}{[1 + (i\omega\tau_n^{\text{мех}})^{1-\alpha}]^\beta}; \quad \varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_n^{\text{диэл}})^{1-\alpha}]^\beta} \quad (2)$$

Если молекулярное движение в полимерах сопровождается их структурными изменениями, то приходится использовать представления о нелинейных релаксационных процессах (особенно характерных в случае модификации надмолекулярных образований в процессе внешнего воздействия). В настоящее время может считаться установленным, что даже такой вид структурирования как вулканизация приводит не к распаду, а к совершенствованию надмолекулярных образований. Для изучения процессов релаксации полимеров, позволяющих получать информацию об особенностях их строения на молекулярном и надмолекулярном уровнях, целесообразно использовать комплекс экспериментальных физических методов, с помощью которых можно наблюдать макроскопическое проявление изменения подвижности соответствующих кинетических единиц. Механическая и диэлектрическая спектроскопия\* (или спектрометрия) позволяет для широких диапазонов частот и температур исследовать различные формы молекулярных движений и установить, какое влияние на их характер оказывает

\* Термины «механическая и диэлектрическая спектроскопия», получившие распространение в самое последнее время, представляются нам весьма удачными, ибо они отражают существо проблемы и позволяют объединить вопросы, связанные с изучением взаимосвязи между строением и макроскопическими релаксационными свойствами высокомолекулярных веществ, общим наименованием, «релаксационная спектрометрия».

зывает структура данного полимера. Использующиеся для изучения этих процессов методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР), радиотермолюминесценции (РТЛ), динамические механические и диэлектрические методы, ввиду их ограниченных возможностей и наличия особенностей структуры полимеров, не заменяют, а лишь удачно дополняют друг друга. Наиболее детальную информацию о новых полимерах могут дать динамические механические методы, которые, правда, требуют применения образцов правильной геометрической формы. Диэлектрические методы более перспективны для полимеров, содержащих полярные группы или полярные примеси. Методы ЯМР более пригодны для изучения локальных процессов и оказываются в целом ряде случаев мало перспективными для изучения полимеров с разными надмолекулярными структурами. Метод РТЛ имеет ограничение для полимеров, способных гасить люминесцентное свечение образцов (например, содержащие громоздкие фенильные группы полистирол и бутадиенстирольные каучуки). Динамические механические методы имеют ограничения со стороны высоких частот. В то же время измерения в электрических полях можно проводить и на частотах  $10^{10}$ — $10^{11}$  Гц. Однако диэлектрические методы имеют некоторое ограничение со стороны нижней границы частотного диапазона, а также оказываются недостаточно эффективными при исследовании слабополярных веществ, к которым, например, относится большинство каучукоподобных полимеров. Расширение частотного диапазона диэлектрических измерений в сторону больших времен (низких частот) до  $10^5$  сек. ( $10^{-5}$  Гц) может быть достигнуто путем применения статического метода электропроводности. Однако при этом следует иметь в виду, что электропроводность характеризует не столько структуру вещества, сколько дефекты его структуры, поэтому она с большим основанием может служить мерой дефектности полимера. Динамические механические методы, наоборот, имеют ограничения со стороны высоких частот. Недостаток динамических механических методов представляется менее существенным, ибо при высоких частотах может происходить наложение областей релаксации, обусловленных изменением подвижности кинетических единиц разных размеров, что затрудняет понимание молекулярных механизмов релаксационных явлений. Поэтому в механических и электрических полях целесообразно проводить измерения при низких частотах, что в значительной степени позволяет избавиться от совмещения разных релаксационных процессов. При проведении исследований в широком интервале температур механическая спектрометрия позволяет получать большую информацию о характере молекулярной подвижности в полимерах, чем диэлектрическая спектрометрия, так как центрами приложения электрических сил являются только полярные группы. Метод ЯМР также имеет ограничения, так как он чувствителен не к любым видам молекулярной подвижности, а частотный диапазон его узок. Однако данный метод можно использовать как в случае полярных, так и неполярных полимеров, а также обнаруживать существование таких форм молекулярного движения (вращение метильных групп вокруг оси симметрии), которые в механических и электрических полях не проявляются. Таким образом, проводя измерения в широком интервале температур для одних и тех же полимеров параллельно всеми рассмотренными методами, можно получать всестороннюю информацию о характере релаксационных явлений и особенностях строения полимеров.

Многие полимеры, облученные при низкой температуре электронами больших энергий или  $\gamma$ -лучами в процессе разогрева, начинают светиться (явление термолюминесценции). Изучение явления РТЛ полимеров, облученных при низкой температуре, показывает, что в процессе разогрева интенсивность свечения растет с повышением температуры и проходит через максимумы при тех температурах, при которых наблюдаются области релаксационных переходов. Наблюдая РТЛ, можно определить не только

температуры структурных переходов (области молекулярной релаксации), но и получить сведения об их характере. Частота перескока кинетической единицы в процессе молекулярного движения, фиксируемого методом РТЛ, определяется соотношением  $v(t) = a \cdot \exp(-E/kT)$ , где величина энергии взаимодействия между частицами также зависит от температуры:  $E(T) = E_0 - bT$ . При весьма низких температурах выражение для частоты перескоков может быть записано в виде  $v(T) = A \exp(-E_0/kT)$ , где  $E_0$  — энергия, характеризующая высоту при переходе кинетической единицы в новое квазиравновесное положение при  $T \rightarrow 0$ . При облучении вещества электронами больших энергий в условиях низких температур электроны попадают в «ловушки». В процессе нагрева исследуемого вещества электроны могут освобождаться из потенциальных ям, что приводит в результате их рекомбинации к резкому увеличению интенсивности свечения  $I = a_1 \exp(-E/kT)$ . Если при этом все ловушки однотипны, то будет наблюдаться один максимум интенсивности РТЛ (в случае наличия ловушек двух типов будут проявляться два максимума). Для интенсивности свечения в общем случае может быть записано выражение вида

$$I(T) = A_0 n_0 e^{-E/kT_0} \cdot \exp\left(-\int_0^T e^{-E/kT} \cdot \frac{dT}{\omega}\right), \quad (3)$$

где  $n_0$  — число ловушек,  $E$  — величина энергии, характеризующая глубину ловушки (высоту потенциального барьера),  $T_0$  — температура, с которой

начался разогрев,  $\omega = \frac{A_1 T_{\max}^2}{E_0} \exp(-E_0/kT_{\max})$  ( $T_{\max}$  — температура,

при которой проявляется максимум РТЛ). Метод РТЛ можно применять для исследования процессов радиационного и термического сшивания, процессов смешения и пластификации полимеров. К недостаткам этого метода нужно отнести то, что он не позволяет определять структурные переходы, расположенные выше  $80-100^\circ$ . Все четыре рассмотренных метода позволяют определять соответствующие физические величины в широком интервале температур. Сопоставление температурного положения областей их резкого изменения, а также подсчет температурных коэффициентов времен релаксации дают возможность разобраться в природе каждого процесса, установить однозначную связь между макроскопическими проявлениями молекулярной подвижности и строением полимеров. Исследование полимеров посредством измерения времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  имеет преимущества перед стационарными методами ЯМР, так как анализ закономерностей изменения  $T_1$ , проще, а чувствительность  $T_1$  к изменению молекулярного движения и распределению времен корреляции выше, чем при измерении и анализе зависимости ширины линии и второго момента ЯМР от температуры. Проведение исследования полимеров одновременно методами ЯМР, механических и диэлектрических потерь позволяет перекрыть больший диапазон частот и тем самым взаимно скомпенсировать недостатки отдельных методов и эффективнее исследовать особенности молекулярного движения в полимерах. Проведение подобных комплексных исследований имеет большое значение и для создания теории спин-решеточной релаксации полимеров. Это имеет важное значение также и потому, что в настоящее время установлено существование корреляции между положением максимумов механических и диэлектрических потерь и положением минимумов  $T_1$ . Отсутствие строгой теории спин-решеточной релаксации в полимерах связано со сложностью описания их молекулярного движения и недостаточным количеством экспериментальных данных. Кроме того, исследования обычно проводятся на нефракционированных полимерах и почти совершенно отсутствуют данные для полимеров с жесткими молекулярными цепями.

Для описания экспериментальных результатов исследования ядерной

магнитной релаксации в полимерах целесообразно использовать непрерывное распределение времен корреляции, описываемое функцией плотности

$D(\tau)$ , где  $\int_0^\infty D(\tau) d\tau = 1$ , введенное Мияке [22], и выражение для  $T_1$  вида

$$1/T_1 = B \left[ \int_0^\infty \frac{\tau D(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + 4 \int_0^\infty \frac{\tau D(\tau) d\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2} \right], \quad (4)$$

где  $B = 2/3(1/T_2'')$ ;  $1/T_2''$  — ширина линии при  $0^\circ\text{K}$ .

Графики зависимости  $T_1$  от  $\lg \tau$  для различных функций распределения имеют характерный минимум, который для всех распределений соответствует условию  $\tau_{\min} = 0,6158$ . Введение функций распределения позволяет значительно улучшить согласие экспериментальных и теоретических величин  $T_1$ . Измерение времен  $T_1$  ранее в основном проводилось методом насыщения. Однако вследствие того, что абсолютная величина  $T_1$  методом насыщения не может быть определена с точностью более 10%, применение этого метода оказалось менее перспективным, чем использование импульсного метода. Форма кривой зависимости  $T_1$  от температуры обычно не зависит от применяемого метода. В последнее время работы по исследованию температурных зависимостей  $T_1$  в полимерах выполняются в большинстве случаев импульсным методом. Так как полимеры в твердом состоянии (при низких температурах) имеют ширину линии  $\sim 20$  гс и больше, при измерении времени  $T_1$  необходимо повышать величину радиочастотного поля  $H_1$  до нескольких десятков гс, так как должно выполняться соотношение

$$\gamma H_1 / t\omega \gg (T_2^{-1})^2; \quad t\omega \ll T_2, \quad (5)$$

где  $t\omega$  — продолжительность импульса. Для полимеров при низких температурах время спин-спиновой релаксации  $T^2$  порядка  $10^{-5}$  сек., поэтому  $t\omega = (1-10)^{-6}$  сек.;  $2H_1 = 120$  гс или порядка 5 кгст. Применение сильных радиочастотных полей приводит к значительному увеличению времени парализации приемника (для его уменьшения применяются «импульсные демпферы»).

Знание наивероятнейших времен релаксации  $\tau_n = \tau_0 \exp(U/kT)$  и значений температурных коэффициентов времени релаксации  $U$  позволяет производить сравнение процессов механической и диэлектрической релаксации. Для механических и диэлектрических релаксационных процессов, проявляющихся в широком интервале температур и связанных с изменением подвижности кинетических единиц разных размеров, в большей или меньшей степени имеет место зависимость  $U$  от температуры. В случае некоррелированных локальных движений небольших кинетических единиц можно пренебречь зависимостью  $U$  от температуры и определить его величину по изменению температурного положения максимумов механических или диэлектрических потерь при повышении частоты от значения  $v_1$  до значения  $v_2$ , используя соотношение

$$U = 2,3R \lg(v_2/v_1) T_{\max_1} T_{\max_2} / (T_{\max_2} - T_{\max_1}), \quad (6)$$

где  $T_{\max_1}$  и  $T_{\max_2}$  — температуры максимумов механических (диэлектрических) потерь соответственно при частотах  $v_1$  и  $v_2$ . Для области перехода полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние такой способ расчета  $U$ , ввиду его зависимости от температуры (в координатах  $\lg v_{\max} = f(1/T)$  получаются кривые линии) оказывается, строго говоря, неоправданным, ибо выбор прямолинейных участков кривой является субъективным. В ограниченном температурном интервале для описания данного процесса может быть использована формула

$$\lg v_{\max} = \lg \frac{1}{2\pi\tau_0} - \frac{U}{2303 \cdot k} \cdot \frac{10^3}{T} \quad (7)$$

Определение энергии активации как таковой можно производить расчетным путем по формуле  $\tau = \tau_0 \exp(U/kT)$ , полагая, что  $\tau_0 = 10^{-12}$  сек., и определив  $\tau$  экспериментально (от  $= 1$ ). Получающиеся при этом значения оказываются разумными (ошибка в оценке  $\tau_0$  на 1–2 порядка не существенно влияет на  $U$ ) как для сегментальных, так и для групповых процессов, и им вполне можно приписать смысл энергии активации.

Структура натурального и синтетического каучуков (НК и СК) является сравнительно простой, поэтому изучение молекулярной подвижности

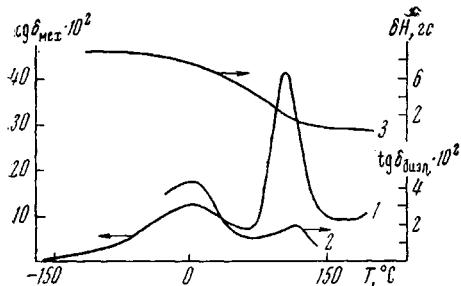


Рис. 2

Рис. 2. Температурные зависимости механических (1) и диэлектрических (2) потерь и ширины линии ЯМР (3) для политрифтоглорэтилена

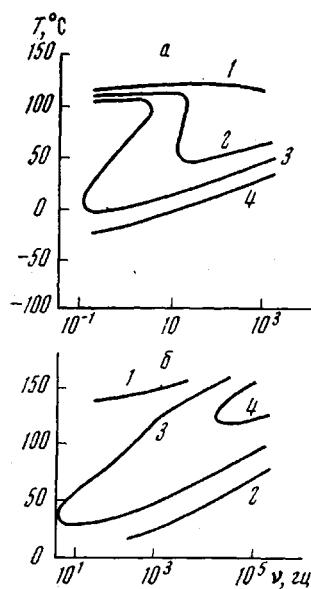


Рис. 3

Рис. 3. Температурно-частотные диаграммы, соответствующие сегментальной подвижности полиметилметакрилата для случаев механических (а) и диэлектрических потерь (б)

а: 1 — 0,20; 2 — 0,10; 3 — 0,17; 4 — 0,15;

б: 1 — 0,03; 2 — 0,04; 3 — 0,06; 4 — 0,10

в них с целью установления общих закономерностей взаимосвязи между строением и релаксационными свойствами эластомеров представляет большой интерес. Для невулканизированных НК и бутилкаучука (БК) области  $\alpha$ -релаксации на частоте 1,1–1,2 Гц проявляются при температуре  $\sim -50^\circ$ . При этом величина механических потерь в области максимума в случае НК больше. Следует отметить, что в области  $\alpha$ -релаксации максимумы механических потерь у вулканизатов НК всегда меньше, чем у СК. В обоих случаях в температурной области проявления максимумов наблюдается резкое изменение величины динамического модуля сдвига  $G$  от  $10^{10}$  до  $10^7$  дин/см<sup>2</sup> в случае НК и  $2 \cdot 10^7$  дин/см<sup>2</sup> в случае БК. При переходе от эластичного НК (10% S) к твердому эbonиту (30% S) исследуемые образцы условно могут быть разделены на две группы. Для вулканизатов первой группы, содержащих до 5% связанной серы, изменения температурного положения и высоты максимумов практически не происходит, а наблюдается лишь некоторое уменьшение механических потерь при температурах ниже и выше области  $\alpha$ -релаксации. Значение же динамического модуля сдвига при температурах ниже и выше этой области практически не зависит от изменения процентного содержания связанной серы. Для вулканизатов второй группы (процентное содержание серы в которых изменяется от 5 до 30%) наблюдается резкое повышение температуры  $\alpha$ -максимума и уменьшение его высоты. В то же время значения  $G$ , не меняясь при увеличении процентного содержания связанной серы в области температур ниже  $\alpha$ -максимума, заметно возрастают при повышенных температурах. Характеризующий механические потери модуль внутреннего трения при увеличении содержания связанной серы до 8% практически не меняется, а затем начинает возрастать, т. е. и здесь можно говорить

о двух группах (содержащих меньше и больше 8% связанный серы) вулканизаторов, молекулярные механизмы в которых заметно различаются. Это можно объяснить тем, что у вулканизаторов первой группы молекулярный механизм процесса  $\alpha$ -релаксации при ограниченном повышении степени пространственного структурирования существенно не меняется, тогда как для вулканизаторов второй группы густота сетки становится уже настолько

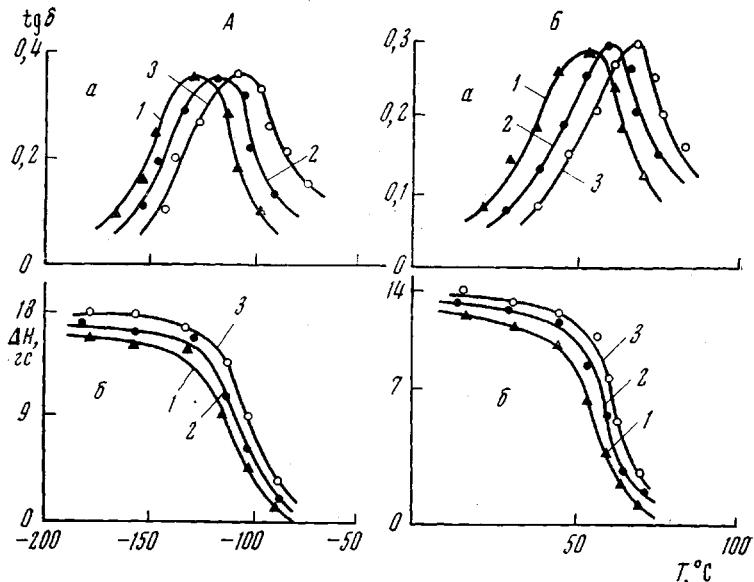


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрических потерь (а) и ширины линии ЯМР (б) политетрафторэтилена (А) и поливинил-акетата (Б) для закаленного (1), исходного (2) и отожженного (3) образцов

большой, что оказывает существенное влияние на характер релаксационных процессов. На частоте 10 Гц при более низких температурах ( $-173^\circ$ ) у невулканизированного НК обнаружаются два побочных максимума при  $-135$  и  $-85^\circ$ . После слабой вулканизации эти максимумы исчезают, и лишь у сильно вулканизированного НК проявляется один вторичный макси-

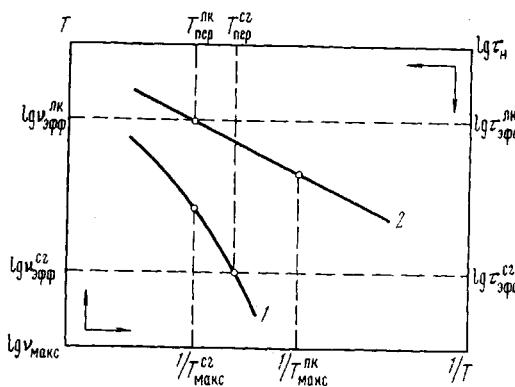


Рис. 5. Схематическое изображение двойной корреляционной диаграммы  $\lg \nu_{\text{макс}} - 1/T$  и  $\lg \tau_n - 1/T$ , характеризующей сегментальные (1) и локальные процессы (2)

мум, но уже при  $-130^\circ$ . У 1,4-цикло-полибутадиена при этой же температуре проявляется вторичная область релаксации, а у 1,2-транс-полибутадиена она отсутствует. Для полизобутилена (ПИБ) ниже  $T_c$  также обнаруживается небольшой побочный максимум механических потерь, обусловленный пространственными стерическими затруднениями движения частей макромолекул с большим числом групп  $\text{CH}_3$  в качестве боковых:

привесков. Отсутствие данных исследования различными методами при разных частотах и температурах широкого набора отличающихся по структуре эластомеров не позволяет в настоящее время глубоко разобраться в механизме релаксационных процессов, вызывающих проявление разных областей релаксации. Исследования, проведенные в широком интервале температур параллельно различными физическими методами, показывают что для полимеров разного строения при сопоставимых условиях (близких частотах) области переходов наблюдаются примерно при одинаковых температурах (рис. 2, 3). При этом чем больше число методов используется при исследовании, тем более ценную информацию можно получить об особенностях проявления областей переходов. Ранее мы отмечали, что изменение надмолекулярной структуры наиболее отчетливо фиксируется динамическими механическими методами [23]. В последнее время нами были получены для полимеров с разной гибкостью молекулярных цепей данные (рис. 4), свидетельствующие, что методы ЯМР и диэлектрических потерь также достаточно чувствительны к модификации надмолекулярной структуры полимеров, достигающейся в процессе изменения термической предыстории образцов.

Для анализа возможностей различных физических методов, использующихся при изучении процессов релаксации полимеров в широком интервале температур, целесообразно построение корреляционных диаграмм вида  $\lg \tau_n = f(1/T)$  или  $\lg v_{\max} = f(1/T)$ . Для областей  $\alpha$ ,  $\beta$ - и  $\gamma$ -релаксации в случае полимеров разного строения в ограниченном интервале температур обычно получаются отрезки прямых, характеризующиеся разными температурными коэффициентами времени релаксации. В то же время при проведении измерений в более широком температурно-частотном диапазоне в области  $\alpha$ -релаксации на корреляционных диаграммах для полимеров разного строения всегда получаются искривленные зависимости (рис. 5, 6). Для большинства полимеров, отличающихся по гибкости цепей (каучукоподобные, твердые аморфные и кристаллические полимеры), характерно проявление одного сегментального и одного (или двух) локального релаксационных процессов. При этом для сегментального процесса характерно семейство точек, укладывающихся на кривую, а для локального — на прямую линию. Искривленность зависимости  $\lg v_{\max} = f(1/T)$  связана с наличием кооперативности процесса сегментального движения и зависимостью энергии активации от температуры. Следует отметить, что построение корреляционных диаграмм по разрозненным литературным данным (как правило, содержащим результаты исследования полимера определенного класса или двумя методами) приводит к существенному разбросу точек относительно соответствующего геометрического места (кривой или прямой линии), что связано с отличиями сходных по названию объектов, разными методами и усло-

\* Еще перспективнее построение двойных корреляционных диаграмм ( $\lg v - 1/T$  и  $\lg \tau - T$ ), которые позволяют сопоставлять результаты динамических и статических измерений (рис. 5).

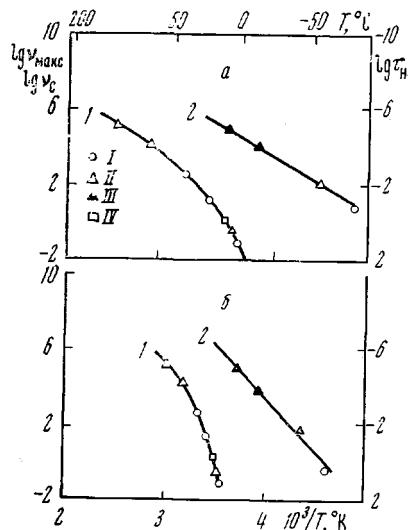


Рис. 6. Двойные корреляционные диаграммы, построенные для эфиров триацетилцеллюлозы (а) и этилцеллюлозы (б) при сегментальных (1) и локальных процессах (2) по данным измерений методами механических (I), диэлектрических (II) потерь, ЯМР (III) и РТЛ (IV)

виями измерений. Учитывая это, нами были проведены исследования температурных зависимостей механических и диэлектрических потерь, времени спин-решеточной релаксации и интенсивности РТЛ для полимеров, относящихся к различным классам высокомолекулярных соединений. При этом наряду с однокомпонентными полимерными системами (натуральным каучуком, полиметилметакрилатом, полипропиленом и целлюлозой) были исследованы двухкомпонентные полимерные системы (статистические этилен-пропиленовые и дивинилизопреновые сополимеры, а также гомогенные механические смеси нитрильных каучуков СКН-18 — СКН-40, дивинилового СКД и бутадиенового СКБ каучуков в соотношении 1 : 1). Результаты исследований показали, что не все виды локальных процессов могут быть зафиксированы всеми физическими методами, тогда как для сегментальных процессов все примененные методы оказываются достаточно чувствительными.

### Выводы

1. На основании рассмотрения особенностей проявления сегментальной и локальной молекулярной подвижности в блочных полимерах разных классов дана классификация их релаксационных переходов.

2. Из рассмотрения возможностей различных физических методов релаксационной спектрометрии при изучении молекулярного движения в полимерах следует, что наиболее целесообразно параллельное использование разных методов, так как каждый из них позволяет получать специфическую взаимодополняющую информацию.

3. Учитывая особенности строения блочных полимеров (на уровнях их молекулярной и надмолекулярной организации) наиболее перспективными методами изучения их релаксационных свойств являются динамические механические методы, позволяющие фиксировать изменение подвижности кинетических отдельностей, существенно отличающихся по своим размерам.

4. Из анализа результатов исследования релаксационных явлений в блочных полимерах разных классов следует, что значения энергий активации, наивероятнейших времен релаксации и параметров ширины спектров однотипных процессов, рассчитанные по данным различных физических методов, отличаются, что свидетельствует о различии их механизмов.

5. На основании сопоставления данных исследования релаксационных явлений в полимерах, отличающихся по степени эффективной кинетической гибкости молекулярных цепей, высказаны соображения о механизмах процессов их молекулярной подвижности.

Московский государственный  
педагогический институт  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
3 VI 1970

### ЛИТЕРАТУРА

- Г. Штайднер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, 1935.
- Ф. Бильмайер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд-во иностр. лит., 1958.
- Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, изд-во «Мир», 1968.
- Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, Изд-во иностр. лит., 1952.
- П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
- В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 19, 133, 1957.
- В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 134, 1957.
- В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 27, 1039, 1208, 1213, 1325, 1953; Докл. АН СССР, 88, 867, 1953.

9. В. А. К аргин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965; Успехи химии, 35, 1006, 1966.
  10. В. А. К аргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
  11. В. С. Постников, Внутреннее трение в металлах, изд-во «Металлургия», 1969.
  12. Сб. Релаксационные явления в твердых телах, под ред. В. С. Постникова, изд-во «Металлургия», 1968.
  13. В. С. Постников, Успехи химии, 36, 1842, 1967.
  14. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Механика полимеров, 1969, 30.
  15. Е. А. Сидорович, Н. С. Гаштольд, 17-я конференция по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1969, стр. 89.
  16. С. П. Кабин, Диссертация, 1962.
  17. F. Viech e, J. Chem. Phys., 22, 603, 1570, 1954.
  18. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., 4, 66, 1962.
  19. Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., 4, 1486, 1962.
  20. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Сб. Релаксационные явления в твердых телах, изд-во «Металлургия», 1968, стр. 685.
  21. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
  22. A. Miyake, J. Polymer Sci., 28, 476, 1958.
  23. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, 16-я конференция по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1966, стр. 41.
- 

## ON THE MECHANISMS OF RELAXATION PROCESSES IN POLYMERS OF DIFFERENT CLASSES

*G. M. Bartenev, Yu. V. Zelenov*

### Summary

The peculiarities of the relaxation phenomena in polymers with different molecular and supermolecular structures are discussed. Various physical methods of investigation of the molecular mobility of polymers are considered as well as the methods of quantitative treatment of experimental data. Some correlation diagrams for polymers of different classes are given which allow to compare the molecular relaxation processes, as reflected in different force fields. The reasons of the difference in the extent and nature of the temperature dependences of the internal friction background of polymers with different structure are discussed.

---