

УДК 541.64:539.199:536.7

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КАПРОНЕ
ПО ДАННЫМ РЕЛАКСАЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ**

Бартенев Г. М.

По данным механической и структурной релаксации методами релаксационной спектрометрии проанализировано 11 различных релаксационных переходов в капроне. Для капрона характерны те же группы β , α - и λ -переходов, что и для ПЭ, вследствие присутствия в обоих кристаллических полимерах полиметиленовых цепей. Специфические релаксационные переходы в капроне μ и π связаны с группами NH и C=O, способными образовывать водородные и полярные локальные физические узлы. Данные механической и структурной релаксации хорошо согласуются между собой.

Из кристаллических полимеров методами релаксационной спектрометрии детально исследованы лишь ПЭ [1] и ПП [2]. Тонкая структура релаксационных спектров и широкий набор частот при исследовании механической релаксации этих полимеров позволили выявить все возможные релаксационные переходы во всем интервале температур вплоть до температуры плавления, исключая самые низкие температуры (криогенную область). Так как в полимерных цепях ПЭ нет боковых привесков, то γ -переходы в нем не существуют, однако наблюдается большее количество других релаксационных переходов. Среди них три β -перехода, обусловленные крутильными движениями групп CH₂ вокруг оси цепи в различных структурных частях полимера. Имеется также три α -перехода, связанные с сегментальным движением в основной аморфной фазе и межфазных слоях и в аморфных участках лучей сферолитов. При высоких температурах наблюдается также три λ -перехода, объясняемых распадом различных типов «микрообъемных» физических узлов молекулярной сетки в аморфной фазе.

Капрон со структурой звена $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$ имеет более сложное строение, чем ПЭ. В макромолекуле капрона также отсутствуют боковые группы, но она в отличие от ПЭ содержит группу NH, способную к образованию поперечных водородных связей (локальных физических узлов), и группу C=O, способную к образованию диполь-дипольных локальных физических узлов. Сходство капрона с ПЭ обусловлено наличием в нем групп CH₂, образующих полиметиленовые цепочки. Последние могут приводить к мелкомасштабным релаксационным переходам типа β -переходов.

Задача этой работы — исследовать методами механической и структурной релаксации тонкую структуру релаксационных спектров капрона вплоть до температуры плавления с целью установления всех возможных релаксационных переходов и их структурного происхождения.

Исследовали неориентированный капрон с содержанием кристаллической фазы ~60% и т. пл. 225°. Применили методы свободных затухающих колебаний (горизонтальный и вертикальный крутильные маятники) и метод резонансных крутильных колебаний (крутильный частотный релаксометр). Учитывали данные Перешечко [3], полученные как резонансным методом при частоте 200 Гц (механическая релаксация), так и из температурной зависимости скорости звука (структурная релаксация). Нами была получена температурная зависимость теплоемкости C_p (структурная релаксация). Диапазон частот всех данных охватывал частоты от 10^{-3} до $2 \cdot 10^2$ Гц. Точность измерения механических потерь составляла $\pm 1 \cdot 10^{-3}$, а теплоемкости $\pm 0,01$ кДж/кг·К.

Спектры внутреннего трения капрона, полученные на горизонтальном крутильном маятнике при частотах 2,5–5,6 Гц и на резонансном частотном релаксометре

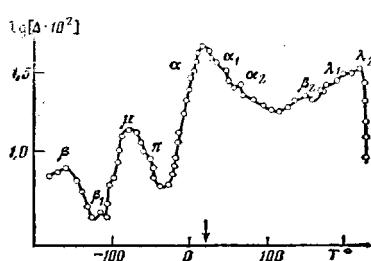


Рис. 1

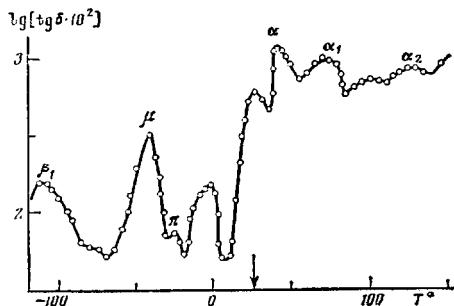


Рис. 2

Рис. 1. Спектр внутреннего трения капрона, полученный методом свободных затухающих колебаний на вертикальном обратном маятнике при частотах 1,1 (β - и β_1 -переходы), 1,0 (μ - и π -переходы), 0,6 (α -переход), 0,4 (α_1 - и α_2 -переходы), 0,3 Гц (β_2 , λ_1 - и λ_2 -переходы). Здесь же на рис. 2, 5 стрелкой показана температура фазового перехода

Рис. 2. Спектр внутреннего трения капрона, полученный методом резонансных колебаний на крутильном релаксометре при частотах 56 (β_1 -переход), 45 (μ -переход), 42 (λ -переход), 22 (α -переход), 20 (α_1 -переход), 10 Гц (α_2 -переход)

при частоте 200 Гц, были приведены в работе [4]. Здесь приводятся новые данные, полученные на вертикальном обратном крутильном маятнике в диапазоне частот 0,3–1,1 Гц (рис. 1) и на резонансном крутильном релаксометре в диапазоне частот 10–42 Гц (рис. 2). По максимумам на спектрах внутреннего трения определены температуры различных релаксационных и фазовых переходов.

С целью идентификации происхождения максимумов на спектрах внутреннего трения обратимся вначале к рис. 2. Выше 0° наблюдается два максимума — при 25 и 40° . Один из них относится к α -переходу (стеклованию аморфной фазы капрона), так как процесс стеклования, по данным работ [3, 4], происходит в этой области температур. Анализ показывает, что первый из них оказывается максимумом нерелаксационного происхождения, так как его положение не зависит от частоты (рис. 3). Следовательно, максимум при 40° относится к α -переходу, а происхождение максимума при 25° связано с фазовым переходом [3]. Считается, что при этой температуре происходит переход гексагональной решетки в моноклинную.

Таким образом, при уменьшении частоты максимум, связанный с фазовым переходом, остается на месте, а α -максимум смещается к низким температурам. В результате может происходить наложение обоих максимумов. Поэтому на рис. 1 α -переход проявляется в виде «ступеньки». Иногда (рис. 2) наблюдается еще максимум около 0° , не зависящий от частоты, что объясняется другим фазовым переходом, связанным с вымерзанием части растворенной воды. По-видимому, в исследуемом образце (рис. 2) было повышенное содержание влаги, что подтверждает большой μ -максимум, обязанный своему происхождению растворенной в капроне воде. В отсутствие воды он исчезает [5, 6]. Следовательно, в капроне спектры внутреннего трения регистрируют три фазовых перехода — около 0 , при 25 и 225° (плавление) (рис. 1). Если существование μ -максимума обусловлено наличием растворенной воды в полимере, то α -максимум не связан с присутствием адсорбированной воды. Однако его температурное положение сильно зависит от присутствия воды [3, 5, 6]. Так, по данным работы [6], при содержании воды меньше $0,1\%$ максимум наблюдался при 60° , а при 6% при $T_\alpha = -20^\circ$. На остальные релаксационные процессы ниже 0° влияние растворенной воды заметно не сказывается.

Влияние воды на α -переход можно объяснить тем, что молекулы воды разрушают сильные водородные связи, возникающие между макромолекулами (взаимодействие NH -группы одной цепи с группой $\text{C}=\text{O}$ другой). Следовательно, вода здесь выступает как пластификатор. Так как температура стеклования зависит от числа сильных водородных связей (чем их больше, тем более затруднена сегментальная подвижность), то при уменьшении их числа будет снижаться температура α -перехода. Можно предположить, что молекулы воды экранируют взаимодействие групп NH и

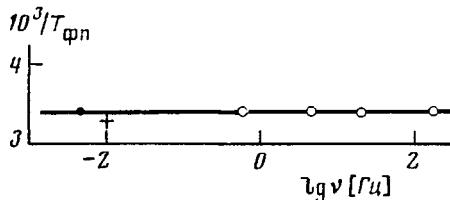


Рис. 3

Рис. 3. Данные, свидетельствующие о независимости температуры фазового перехода $T_{\text{фп}}$ в капrone в области 25° от частоты

Рис. 4. Зависимости обратных температур от логарифма частоты для различных релаксационных переходов в капроне: 1 – β , 2 – β_1 , 3 – μ , 4 – π , 5 – α , 6 – α_1 , 7 – α_2 , 8 – β_2 , 9 – λ_1 . А – точки, соответствующие данным работы [3] по скорости звука в капроне

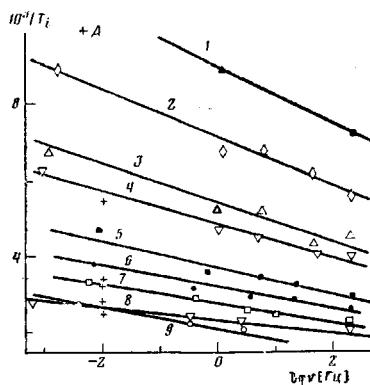


Рис. 4

$\text{C}=\text{O}$ и тем самым переводят водородные связи из сильных в слабые. С другой стороны, слабые водородные связи действуют как локальные физические узлы молекулярной сетки. Их подвижность заморожена при низких температурах, но с повышением температуры их движение размораживается. В результате локальная подвижность участков цепей возрастает и происходит μ -релаксационный переход. С увеличением адсорбированной воды число слабых водородных связей увеличивается, а поэтому возрастает их вклад в μ -процесс релаксации и соответствующий максимум увеличивается. Таким образом, с растворенной водой связано появление релаксационного μ -перехода, фазового перехода 0° и смещение температуры стеклования к низким температурам. Обозначение других максимумов на спектрах внутреннего трения сделаны в соответствии с работами [1, 4, 7, 8].

Анализ частотных зависимостей температур релаксационных переходов T_i проводили графически в координатах $1/T_i$ от $\lg \nu$ в соответствии с уравнением

$$1/T_i = \frac{2,3k}{U_i} \lg \frac{c_i}{2\pi B_i} - \frac{2,3k}{U_i} \lg \nu, \quad (1)$$

где U_i – энергия активации i -релаксационного процесса, B_i – коэффициент (константы уравнения Больцмана – Аррениуса)

$$\tau_i = B_i \exp(U_i/kT), \quad (2)$$

где τ_i – дискретное время релаксации. Условие максимума каждого перехода на спектре внутреннего трения, как известно, имеет вид $2\pi\nu\tau_i = c_i$, где $c_i = 1-10$ в зависимости от типа релаксационного перехода. Из рис. 4 видно, что в соответствии с уравнением (1) каждому релаксационному переходу соответствует прямая, из наклона которой можно найти энергию активации U_i , а из ее положения коэффициент B_i (табл. 1).

Температурная зависимость теплоемкости, измеренная с целью изучения структурной релаксации капрона и приведенная на рис. 5, свидетельствует о наличии «скачков» теплоемкости, которые соответствуют отдельным релаксационным процессам. Скачок в области 25° связан с фазовым переходом, наложенным на α_2 -переход. Так как $w = -3,3 \cdot 10^{-2}$ град/с соответствует низким эквивалентным частотам ($10^{-2}-10^{-3}$ Гц), то все релаксационные переходы сильно сдвинуты к низким температурам. Как видно из табл. 1, температура β -перехода уже при $\nu=1$ Гц равна -161° , а на кривой теплоемкости (рис. 1) она сместится к еще более низким температурам и наблюдаваться не будет. Самый

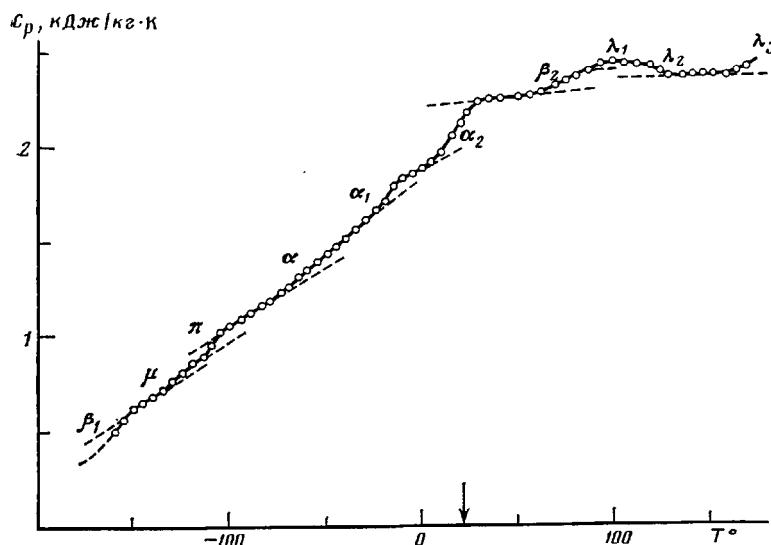


Рис. 5. Температурная зависимость теплоемкости капрона при скорости нагревания $w=3,3 \cdot 10^{-2}$ град/с

низкотемпературный структурный релаксационный переход на рис. 5 наблюдается при -160° , и он должен быть отнесен к β_1 -переходу, который при $\nu=1$ Гц имеет $T_i=-132^\circ$. С повышением температуры на кривой теплоемкости последовательно наблюдаются переходы μ (-125°), π (-110°), α (-60°) и α_1 (-17°). Далее α_2 -переход происходит в области фазового перехода (25°), где наблюдается наибольший скачок C_p . Следующий переход, идущий вслед за переходом α_2 (рис. 1), это β_2 -переход (80°). Затем, как на спектре внутреннего трения (рис. 1), идут λ_1 (95°), λ_2 (125°) и наконец λ_3 -переход при 170° .

Чтобы сравнить эти данные с результатами, полученными при механической релаксации, определим в соответствии с методикой [9] эквивалентную частоту по формуле

$$\nu_{\text{экв}} = \frac{c_i}{2\pi c_0} \cdot w, \quad (3)$$

где $c_i=1$ для мелкомасштабных (β_1 , β_2 , μ и π) и $c_i=10$ для крупномасштабных релаксационных процессов (α и λ). Константа c_0 может быть определена по формуле Волькенштейна и Птицына: $c_0=kT_i^2/U_i$, где U_i-

Таблица 1

Релаксационные константы капрона для различных релаксационных переходов

Релаксационные переходы	Температура перехода, °C ($\nu=1$ Гц)	$U_i \pm 3$, кДж/моль	$B_i \pm 25\%$, с	Кинетические единицы, ответственные за переход
β	-161	26	$1,6 \cdot 10^{-13}$	Группы CH_2 в полимерной цепи
β_1	-132	32	$1,6 \cdot 10^{-13}$	
β_2	156	98	$1,6 \cdot 10^{-13}$	
μ	-88	37	$4 \cdot 10^{-12}$	Водородные связи между цепями
π	-66	46	$4 \cdot 10^{-13}$	Диполь-дипольные взаимодействия между цепями
α	5	61	$5 \cdot 10^{-12}$	Сегменты
α_1	27	66	$5 \cdot 10^{-12}$	
α_2	64	74	$5 \cdot 10^{-12}$	
λ_1	180	64	$6,3 \cdot 10^{-8}$	Физические узлы молекулярной сетки
λ_2	302	64	$2,3 \cdot 10^{-6}$	
λ_3	412	64	$2,0 \cdot 10^{-5}$	

энергия активации, приведенная в табл. 1, а T_i взяты из кривой теплоемкости.

В табл. 2 приведены рассчитанные значения c_0 и $\nu_{\text{экв}}$ для каждого перехода. Из рис. 4 видно, что все данные по структурной релаксации хорошо укладываются на общие прямые вместе с данными по механической релаксации. Данные работы [3] по температурной зависимости скорости звука в капроне так же относятся к структурной релаксации. Точки перелома на этой зависимости указывают на релаксационные переходы, температуры которых T_i не зависят от частоты звука, но зависят от скорости нагревания. При обычной скорости нагревания, применяемой в лабораторной практике, эквивалентная частота по порядку величины соответствует $\sim 10^{-2}$ Гц. Данные по скорости звука отмечены на рис. 4 крестиками.

Рассмотрим последовательно происхождение всех релаксационных переходов. Из табл. 1 следует, что имеются группы релаксационных переходов с одним и тем же значением коэффициента B_i . Например, все β -переходы имеют $B_i = 1,6 \cdot 10^{-13}$ с. В релаксационной спектрометрии придается большое значение надежному определению B_i для каждого релаксационного процесса, так как этот коэффициент указывает на принадлежность релаксационного процесса к подвижности определенного структурного элемента в полимере. У ПП [2] и ПЭ [1] наблюдается три β -перехода с тем же значением B_i . Их происхождение связано с мелкомасштабными крутильными движениями групп CH_2 около оси полимерной цепи в различных структурных составляющих полимера. Так, β -процесс относится к неупорядоченной, а β_1 — к упорядоченной части аморфной фазы; β_2 -процесс относится к кристаллической фазе полимера. Очевидно, что в капроне наблюдаются те же формы молекулярного движения в цепочках $(\text{CH}_2)_n$. Вероятно, такая группа β -переходов характерна для всех кристаллических полимеров, в цепях которых имеются полиметиленовые участки. Согласно работе [7], в капроне крутильные колебания полиметиленовых отрезков цепей дают полосу ИК-поглощения $140-160 \text{ см}^{-1}$, что соответствует периоду колебаний $\theta_i = 2,1-2,4 \cdot 10^{-13}$ с. Сравнивая θ_i с значением B_i , можно видеть, что по порядку величины θ_i и B_i у β -группы совпадают.

Далее следуют μ - и π -переходы (табл. 1). Природа μ -перехода, как уже было выяснено, объясняется распадом слабых водородных связей между макромолекулами, а его интенсивность существенно зависит от концентрации адсорбированной воды. Последняя не влияет на π -максимум, а его трансформация связана с влиянием соседнего μ -максимума. Так как между дипольными группами C=O соседних полимерных цепей могут возникать локальные физические узлы, то, вероятно, с их распадом связано появление слабого π -максимума. Аналогичный сильный π_N -процесс релаксации наблюдался в бутадиен-нитрильных сополимерах, где достаточно прочные локальные узлы образуются при взаимодействии полярных CN -групп в цепях [8].

Как и в ПЭ и ПП, в капроне наблюдается три α -перехода с одним и тем же значением $B_i = 5 \cdot 10^{-12}$ с, характерным для гибкоцепных полимеров. Однако энергии активации переходов α , α_1 и α_2 у капрона больше, чем у ПЭ, что объясняется большим молекулярным взаимодействием. Природа α -переходов та же, что и у ПЭ и ПП: сегментальная подвиж-

Таблица 2

Структурные релаксационные переходы в капроне по данным теплоемкости
($w = 3,3 \cdot 10^{-2}$ град/с)

Переход	T_i°	$c_0, \text{ К}$	$\nu_{\text{экв}} \cdot 10^3, \text{ Гц}$	Переход	T_i°	$c_0, \text{ К}$	$\nu_{\text{экв}} \cdot 10^3, \text{ Гц}$	Переход	T_i°	$c_0, \text{ К}$	$\nu_{\text{экв}} \cdot 10^3, \text{ Гц}$
β_1	-160	3,35	1,5	α_1	-17	8,5	6,0	λ_1	95	15	3,5
μ	-125	4,8	1,1	α_2	25	10,5	5,0	λ_2	125	20	2,6
π	-110	5,8	0,9	β_2	80	10,8	0,5	λ_3	170	25	2,1
α	-60	6,5	8,0								

ность проявляется в трех структурных составляющих — в основной аморфной фазе, в межфазном слое и в аморфных участках лучей сферолитов. Иначе говоря, подсистема сегментов разбивается на три субподсистемы, которым соответствует три сегментальных релаксационных процесса.

Следующая группа переходов относится к λ -группе с энергией активации большей, чем у ПЭ (49 кДж/моль), вследствие большего межмолекулярного взаимодействия. По той же причине коэффициенты B_i почти на порядок больше, чем у ПЭ.

Следовательно, в кристаллическом капроне, как и в других кристаллических полимерах, наблюдаются β -, α - и λ -группы релаксационных переходов. Но у капрона, кроме того, имеются μ - и π -переходы, что связано с более сложным строением звеньев цепей капрона и влиянием адсорбированной воды. Из 11 релаксационных переходов три перехода (β_2 , α_1 и α_2) связаны с наличием кристаллической фазы, а остальные с молекулярными формами движения в аморфной фазе. Особенностью кристаллических полимеров, по сравнению с аморфными, является температурная независимость (в пределах точности измерений) энергии активации α -процессов от температуры. Из трех фазовых переходов, наблюдавшихся в капроне, два связаны с кристаллической, а один с аморфной фазой (вымораживание растворенной воды).

Автор благодарит М. В. Лазоренко за помощь в измерениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1842.
2. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 6, с. 1236.
3. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 296 с.
4. Бартенев Г. М., Кобляков А. И., Бартенева А. Г. Релаксационные переходы в неориентированном и ориентированном капроне. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 10, с. 2076.
5. Weber G. Angew. Macromol. Chemie, 1978, B. 74, № 2, S. 187.
6. Берштейн В. А., Калинина Н. А., Степанов В. А. Механика полимеров, 1972, № 5, с. 919.
7. Берштейн В. А., Рыжов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 7, с. 495.
8. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
9. Бартенев Г. М., Дущенко В. П., Шут Н. И., Лазоренко М. В. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 2, с. 405.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
5.VI.1985

RELAXATIONAL AND PHASE TRANSITIONS IN CAPRON FROM THE DATA OF RELAXATIONAL SPECTROMETRY

Bartenev G. M.

Summary

Basing on the data of mechanical and structural relaxation 11 various relaxational transitions in capron are analysed. The same groups of β -, α - and λ -transitions as in PE are observed as a result of the presence of polymethylene chains in both crystalline polymers. The specific μ - and π -transitions in capron are related with NH and C=O groups being capable to form the hydrogen and polar local physical crosslinks. The data of mechanical and structural relaxation coincide well.