

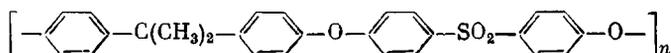
ПРИРОДА  $\beta$ -ПРОЦЕССА РЕЛАКСАЦИИ В ПОЛИСУЛЬФОНЕ

Шут Н. И., Клименко Н. В., Лазоренко М. В.

Полисульфоны (ПСФ) — обширный класс полимерных материалов, элементарное звено которых состоит из фенильных радикалов, соединенных сульфоновыми группами в чередовании с фталидными. Авторы работ [1–3], посвященных изучению релаксационных процессов в полисульфонах, дают различную интерпретацию природы вторичного  $\beta$ -релаксационного процесса. Так, в работе [1] этот процесс связывают с подвижностью цепи, включающей группу  $\text{SO}_2$ , а авторы работы [2] предполагают, что этот релаксационный процесс вызван вращательным движением молекул воды, связанных полярными группами вдоль полимерной цепи. Кроме этого, существуют и другие взгляды на молекулярную природу перехода [3].

Цель настоящей работы состоит в определении релаксационных параметров и идентификации наиболее интенсивного  $\beta$ -перехода в ПСФ на основе исследований, выполненных независимыми теплофизическими, механическими и ИК-спектроскопическими методами.

В качестве объекта исследования использовали ПСФ марки ПСФ-Н с химической структурой повторяющегося звена



с  $M=5 \cdot 10^4$ . ММ определяли вискозиметрическим методом с применением хлороформа в качестве растворителя. Образцы для исследований изготавливали методом горячего прессования при 500 К и давлении 45 МПа с последующей сушкой образцов в вакууме при 390 К. Для получения спектров внутреннего трения применяли релаксометры: обратный крутильный маятник с изменяемым моментом инерции и соответственно частотой колебаний. Измерения логарифмического декремента затухания  $\Delta$  выполняли в интервале температур 77–520 К. Погрешность измерений  $\Delta$  не превышает 5,0%. Результаты измерений спектра внутреннего трения представлены на рис. 1.

Один из методов изучения структурной релаксации — анализ температурной зависимости теплофизических параметров, в частности теплоемкости. Структурную релаксацию ПСФ-Н исследовали на усовершенствованной установке [4] по измерению удельной теплоемкости при непрерывном повышении температуры. Скорость нагревания образца в калориметре составляла 0,05 град/с. Погрешность экспериментальных данных не превышала 2%. Результаты измерений температурной зависимости удельной теплоемкости  $C_p(T)$  приведены на рис. 2.

На спектре внутреннего трения (рис. 1) наблюдается ряд максимумов, каждому из которых соответствует свой релаксационный переход при выполнении условия

$$\omega \tau_i = 2\pi \nu \tau_i = c_i, \quad (1)$$

где  $\omega$  — круговая частота;  $\nu$  — линейная частота (для наблюдаемых релаксационных переходов указана на рис. 1);  $\tau_i$  — время релаксации  $i$ -го релаксационного перехода. В зависимости от типа релаксационного перехода  $c_i \approx 1-10$  [5].

Все выделенные на спектре переходы находятся за пределами экспериментальной погрешности.

Главный релаксационный  $\alpha$ -максимум соответствует механическому стеклованию. Для выяснения природы наиболее интенсивного вторичного перехода, обозначенного нами как  $\beta$ -переход, необходимо определить значение энергии активации  $U_i$  и предэкспоненциального коэффициента  $B_i$  в уравнении Больцмана — Аррениуса [5]. Как видно из рис. 2, на температурной зависимости удельной теплоемкости также наблюдаются релаксационные переходы в виде скачков теплоемкости. Наиболее интенсивный высокотемпературный переход относится к  $\alpha$ -процессу. Для точного опре-

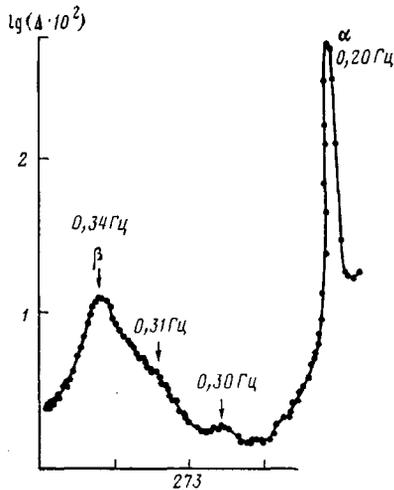


Рис. 1

Рис. 1. Спектр внутреннего трения ПСФ при частотах 0,20–0,34 Гц

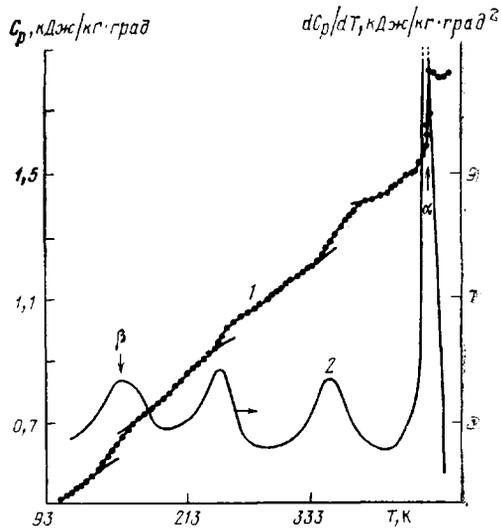


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость удельной теплоемкости ПСФ при скорости нагрева 0,05 град/с (1) и зависимость производной  $dC_p/dT$  (2)

деления температур этих переходов проведено численное дифференцирование зависимости  $C_p(T)$ . Каждому максимуму на дифференцированной кривой  $dC_p/dt=f(T)$  соответствует свой релаксационный переход. Условие проявления релаксационного перехода при структурной релаксации имеет вид [6]

$$W\tau_i = c_0 = kT_i^2/U_i, \quad (2)$$

где  $W$  — скорость нагревания,  $k$  — постоянная Больцмана.

Для определения значений  $U_i$  и  $B_i$  для  $\beta$ -релаксационного перехода, воспользовавшись уравнениями (1) и Больцмана — Аррениуса, получим уравнение

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

являющееся уравнением прямой линии в координатах  $1/T_i - \lg \nu$ . Для большинства мелкомасштабных релаксационных переходов в полимерах зависимость  $1/T_i$  от  $\lg \nu$  линейна (рис. 3). При построении графика на рис. 3 использованы также результаты работ [1–3]. Значение  $U_i = 39$  кДж/моль, а  $B_i = 1,3 \cdot 10^{-13}$  с при  $\lg \nu = 0$ . Согласно классификации работы [5], такие значения  $U_i$  и  $B_i$  соответствуют мелкомасштабным процессам релаксации. Как известно, для процессов сегментальной подвижности  $B_\alpha = 5 \cdot 10^{-12}$  с. Для идентификации  $\beta$ -процесса релаксации, полученного из теплофизических измерений, необходимо рассчитать эквивалентную механическую частоту  $\nu_\alpha$ , соответствующую скорости нагревания  $W$  [6]. В уравнениях (1) и (2) значение  $\tau_i$  постоянно для  $\beta$ -процесса, и формула расчета эквивалентной частоты принимает вид [6]

$$\nu_\alpha = \frac{q}{2\pi} \frac{c_i}{c_0} = \frac{q}{2\pi} \frac{c_i U_i}{kT_i^2} \quad (4)$$

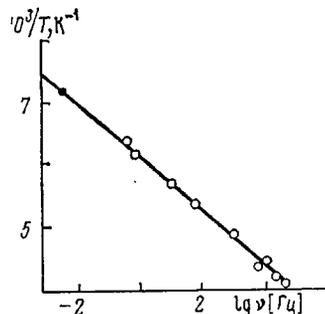


Рис. 3. Зависимость  $1/T_i$  от  $\lg \nu$  по данным теплофизических и механических измерений для  $\beta$ -процесса релаксации. Темная точка получена из данных теплофизических измерений

Для мелкомасштабных процессов  $c_i \sim 1$ , а  $U_i$  известно. Тогда  $\nu_3 = 3 \times 10^{-3}$  Гц.

Теперь проведем расчет положения  $\beta$ -релаксационного перехода по температуре для эквивалентной частоты. Воспользуемся зависимостью (3) и преобразуем ее к виду

$$T_\beta = \frac{U_i}{2,3k} \left( \lg \frac{c_i}{2\pi\nu_3 B_i} \right)^{-1}$$

Полученное значение температуры  $\beta$ -перехода  $T_\beta = 143$  К. Положение максимума на экспериментальной кривой (рис. 2) отвечает 148 К.

Как видно, рассчитанные и полученные из эксперимента значения температур  $\beta$ -перехода находятся в хорошем согласии, что свидетельствует о единой природе и одинаковом времени процессов структурной и механической релаксации. Это подтверждается также результатами, представленными на рис. 3, где черная точка соответствует теплофизическим измерениям. Эта точка хорошо укладывается на экспериментальную зависимость  $1/T_i$  от  $\lg \nu$ .

По значениям величин  $U_i$  и  $B_i$ , полученным из теплофизических и механических измерений, можно заключить, что наблюдаемый  $\beta$ -переход относится к мелкомасштабным процессам релаксации.

Для определения природы релаксирующего элемента использованы данные ИК-спектроскопии. Характеристическая полоса для фениленовой группы в фениленсульфоновом фрагменте соответствует волновому числу  $570 \text{ см}^{-1}$  с периодом колебаний  $6 \cdot 10^{-14}$  с. Для малых колебаний кинетических единиц предэкспоненциальный коэффициент  $B_i$  имеет физический смысл периода колебаний группы относительно положения равновесия [5]. Полученные значения  $B_i = 1,3 \cdot 10^{-13}$  с по спектрам внутреннего трения и значение периода колебаний из данных ИК-спектроскопии ( $0,6 \times 10^{-13}$  с) находятся в хорошем согласии.

Для окончательного суждения о механизме  $\beta$ -перехода был проведен анализ механических потерь обширного класса полимеров, содержащих ароматические группы  $\text{C}_6\text{H}_4$  в основной цепи макромолекул [1–3, 7–10]. Общим для этих полимеров является ярко выраженный  $\beta$ -переход на спектре внутреннего трения в интервале температур  $-(110–120^\circ)$  на частотах 1–80 Гц с энергией активации 35–45 кДж/моль. Характерно, что наличие группы  $\text{SO}_2$  в цепи макромолекулы не влияет на положение максимума  $\beta$ -перехода [8–10]. Общей молекулярной группой, повторяющейся во всех исследуемых полимерах, является ароматическая группа  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ . Это позволяет заключить, что  $\beta$ -релаксационный процесс, наблюдаемый на спектрах внутреннего трения и температурной зависимости удельной теплоемкости, следует отнести к релаксационному процессу, структурным элементом которого является группа  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kurz J. E., Woodbray J. C., Ohta M. // J. Polymer Sci. A-2, 1970. V. 8. P. 1169.
2. Vaccaredda M., Butta E., Frosini V., Petris S. // J. Polymer Sci. B. 1966. V. 4. P. 339.
3. Hinkley J. A., Campbell F. // J. Amer Chem. Soc. 1981. V. 22. № 2. P. 297.
4. Годовский Ю. К., Барский Ю. П. // Пласт. массы. 1965. № 7. С. 12.
5. Баргнев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979.
6. Баргнев Г. М., Дущенко В. П., Шур Н. И., Лазоренко М. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 405.
7. Sasuga T., Hayakawa N., Joshida K. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 3. С. 529.
8. Chung C. J., Sauer J. A. // J. Polymer Sci. A-2. 1981. № 9. С. 1097.
9. Перепечко И. И., Квачева Л. А. // Пласт. массы. 1971. № 8. С. 42.
10. Никольский О. Г., Аскадский А. А., Саладкин С. Н., Слонимский Г. Л. // Механика композит. материалов. 1983. № 6. С. 963.

Киевский государственный педагогический институт им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
24.V.1986

Николаевский государственный педагогический институт им. В. Г. Белинского