

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 11

УДК 541.64:539.199

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИСТИРОЛЕ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Бартенев Г. М., Шут Н. И., Баглюк С. В., Рупышев В. Г.

В полистироле ПСМДЭ с $\bar{M}_w=3,37 \cdot 10^5$ методами механической динамической релаксации и теплопроводности в интервале температур $-150\text{--}+200^\circ$ наблюдали девять релаксационных переходов, из которых восемь представляют собой γ -, β -, μ - и α - (стеклование) переходы, расщепленные из-за наличия жесткой и мягкой компонент в аморфной фазе на два близких перехода. При этом γ -переходы объясняются вращением фенильной группы вокруг собственной оси, μ -переходы распадом физических узлов, образованных сцеплением фенильных групп соседних цепей. Два низкотемпературных β -перехода обязаны вращательным движениям групп CH_2 вокруг оси цепи. Девятый переход β_{PC} связан с замораживанием вращений вокруг оси цепи фенильной группы.

До сих пор релаксационные переходы в полистироле методами релаксационной спектрометрии [1] систематически не изучали. Релаксационные переходы в ПС в области стеклования и ниже температуры стеклования T_g исследовали Перепечко [2] и Вада [3] (см. также работу [4]). Выше температуры стеклования T_g релаксационные переходы наблюдали в работах [5–7] при $160\text{--}163^\circ$ и 287° . В настоящее время остается неясным, какое же полное число релаксационных переходов возможно в ПС и какова их физически обоснованная классификация. Только отдельные из наблюдавшихся релаксационных переходов получили убедительную трактовку их происхождения.

Цель настоящей работы — проведение систематического исследования ПС методами механической и структурной релаксации.

Использовали синтезированный в НПО «Пластополимер» полистирол ПСМДЭ с $\bar{M}_w=3,37 \cdot 10^5$ и отношением $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2,7$.

Спектры внутреннего трения получали двумя независимыми механическими динамическими методами: методом свободно затухающих колебаний на релаксометрах двух типов (обратном вертикальном крутильном маятнике и горизонтальном крутильном маятнике) и методом вынужденных резонансных колебаний на торсионном крутильном маятнике. Логарифмический декремент затухания Δ определяли с точностью $\pm 3\%$, тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ — с точностью $\pm 6\%$. Кроме того, спектры внутреннего трения измеряли повторно с целью воспроизводимости результатов. Структурную релаксацию исследовали методом теплопроводности при скорости нагревания $4,5^\circ$ ($T < 0^\circ$) и 3 град/мин ($T > 0^\circ$), а также дилатометрическим методом при постоянной скорости нагревания 5 град/мин. Погрешность методов составляла 2 %. Все измерения проводили в интервале $-150\text{--}+200^\circ$.

На рис. 1 и 2 представлены типичные спектры внутреннего трения. Рассмотрим данные рис. 1, на котором приведен спектр внутреннего трения исследуемого ПС и двух сополимеров бутадиена с метилстиролом СКМС-10 и СКМС-30. Данные для сополимеров взяты из работы [7].

На всех спектрах внутреннего трения отчетливо видны α -максимумы (область стеклования), температурное положение которых смещается в область более высоких температур по мере увеличения содержания стирольных (или метилстирольных) групп. При этом область стеклования характеризуется наличием двух близких переходов α и α_1 .

Ниже температуры механического стеклования T_g наблюдаются два мелкомасштабных релаксационных перехода β и β_1 , но в отличие от группы α -переходов их температурное положение не зависит от содер-

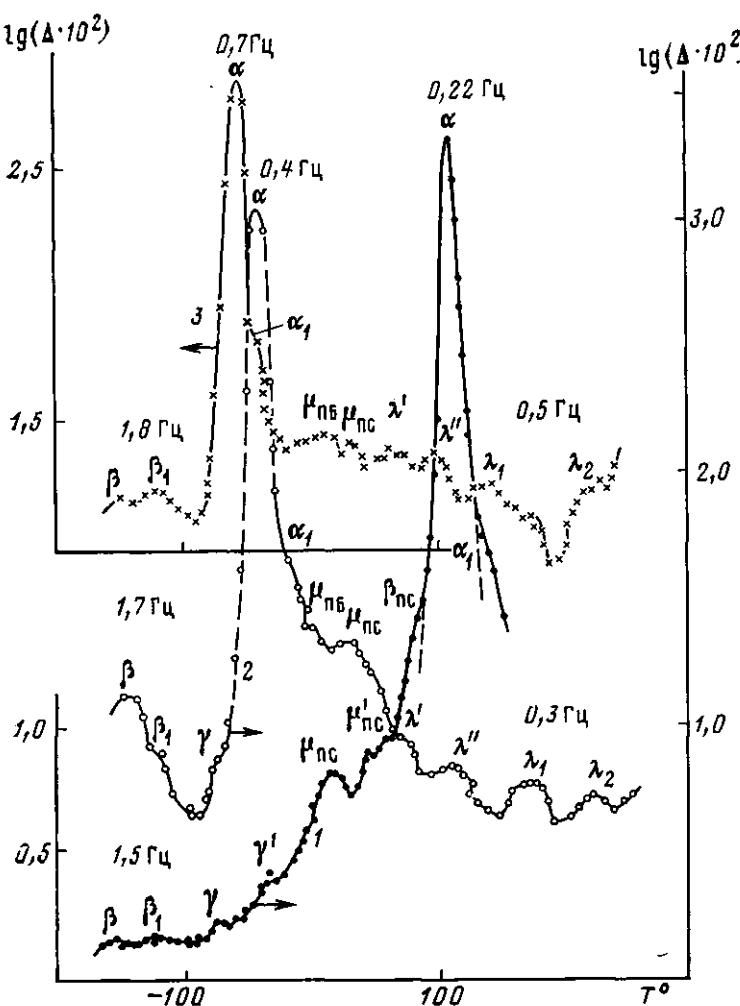


Рис. 1. Спектры внутреннего трения, полученные методом свободно затухающих колебаний на вертикальном крутильном маятнике: 1 — полистирол марки ПСМД-3, 2 — СКМС-30, 3 — СКМС-10. Здесь и на рис. 2 частоты указаны на рисунке

жания стирольных групп. Возникают два вопроса: почему происходит расщепление α и β переходов на два и почему α -переходы зависят от содержания стирольных групп, а β -переходы не зависят?

Расщепление α - и β -переходов ранее наблюдалось на других полимерах, причина этого обсуждена в работах [2, 8–10]. Причина расщепления релаксационных переходов может заключаться только в том, что одни и те же кинетические единицы находятся в аморфной фазе в двух разных структурных условиях, т. е. в линейных полимерах могут быть две аморфные фазы или два структурных компонента аморфной фазы, один из которых более упорядочен, а другой — менее. Это предположение подтверждается и тем, что закристаллизованный *цис*-1,4-полиизопрен имеет две температуры плавления, что соответствует образованию двух структур: с параллельной и складчатой укладкой цепей [11]. Раздвоение α -перехода у ПС наблюдали Перенечко [2] и Вада [3].

Замечено [7], что низкотемпературные переходы β и β_1 имеют температуры переходов T_i одни и те же как для полибутадиена, так и для его сополимеров. Из наших данных следует, что и для ПС характерны такие же переходы и при тех же температурах (рис. 1). Очевидно, это связано с тем, что данная группа переходов связана с подвижностью группы CH_2 , а эти группы у всех названных полимеров присутствуют.

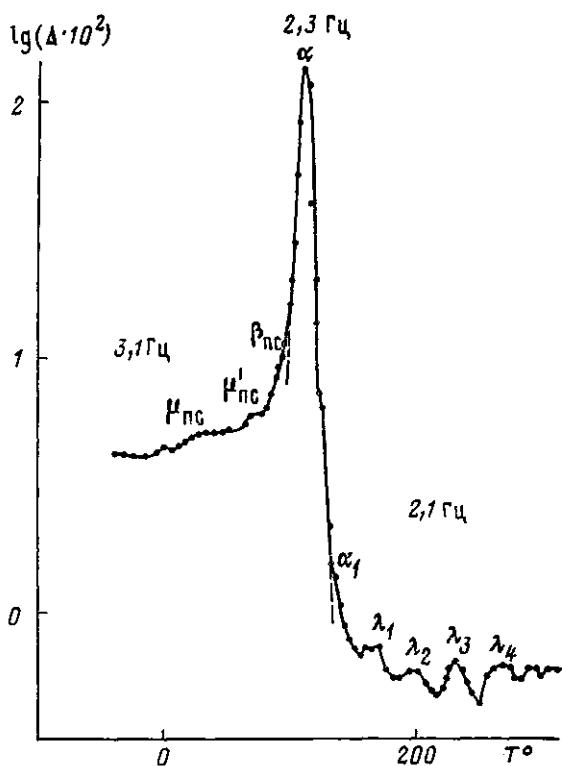


Рис. 2. Спектр внутреннего трения, полученный методом свободно затухающих колебаний на горизонтальном крутильном маятнике для полистирола марки ПСМД-Э

При температурах выше -100° и до α -максимума в исследуемом ПС наблюдается ряд других релаксационных переходов. Они проявляются как на спектрах внутреннего трения, так и на температурной зависимости теплоемкости (рис. 3). В наших обозначениях имеют место два близких γ - и γ' -перехода. При более высоких температурах видны μ_{pc} и μ'_{pc} -переходы и вблизи α -максимума — β_{pc} -переход. В некоторых полистиролах, например в работе [7], наблюдали нерасщепленные γ - и μ -переходы и дали их трактовку, по-видимому, совпадающую с трактовкой работы [2]. В нашем случае эти переходы расщеплены по указанным выше причинам.

Происхождение перехода типа γ и μ связано с фенильными группами в полимерной цепи.

В работе [12] μ -релаксация объяснена распадом локальных поперечных связей между фенильными группами соседних цепей. Одновременное существование γ - и μ -переходов, связанных с фенильными группами, обусловлено тем, что часть фенильных групп образуют локальные поперечные связи, а часть — является свободными. Свободная часть фенильных групп может совершать вращательные движения вокруг собственной оси, перпендикулярной полимерной цепи. При высоких температурах все фенильные группы становятся свободными и совершают вращательные движения. При понижении температуры часть из них образуют в области μ -перехода локальные физические узлы, вследствие этого вращательные движения данных связанных групп заблокированы. Остальные свободные фенильные группы продолжают вращательные движения, которые замораживаются при более низкой температуре в области γ -релаксации.

Если β - и β_{pc} -релаксации обусловлены вращением групп CH_2 около оси полимерной цепи, очевидно, что β_{pc} -релаксация связана с вращением вокруг оси полимерной цепи фенильной группы. Такая вращательная форма молекулярного движения в полимерной цепи требует большей кине-

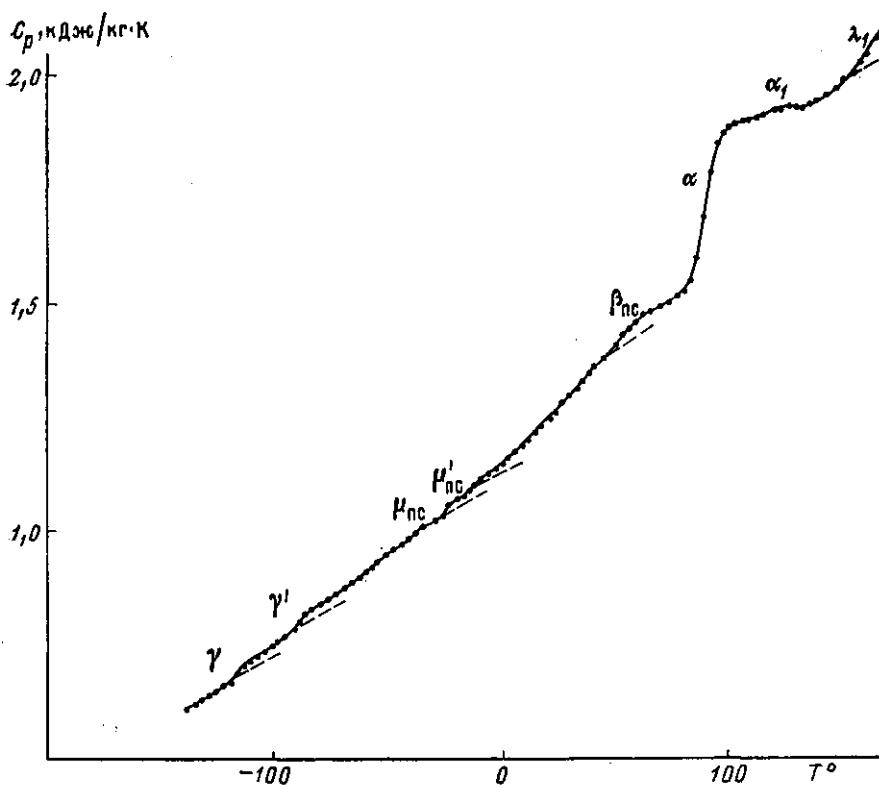


Рис. 3. Температурная зависимость удельной теплоемкости C_p ПСМД-Э при скорости сканирования температуры (нагревания) 4,5 (ниже 0°) и 3,0 град/мин (выше 0°)

тической энергии по сравнению с теми, которые ответственны за β - и γ -релаксацию.

Так как фенильные группы имеются и в сополимерах, то переходы, связанные с ними, должны наблюдаться в СКМС-10 и СКМС-30. В работе [7] было показано, что в указанных сополимерах выше T_c наблюдаются два максимума механических потерь, один из которых μ_{pc} (ПБ – полибутадиен) объясняется распадом физических узлов, образованных сцеплением боковых групп $-\text{CH}=\text{CH}_2$ в бутадиеновой компоненте сополимеров, а второй – μ_{pc} , природа которого была обсуждена выше. Естественно, что в атактическом полибутадиене СКБ переход μ_{pc} не наблюдается, а максимум μ_{pc} является более четким. Таким образом, для сополимеров характерна группа μ -переходов, отнесенная к обоим компонентам.

Аналогичное явление должно быть отнесено и к γ -релаксации. На рис. 1 для СКМС-30 при той же температуре, что и γ в ПС, наблюдается плечо, которое следует отнести к γ -переходу. В СКМС-10 γ -перехода нет, так как он поглощен α -максимумом.

Из сказанного выше следует вывод, что фенильные группы существенно влияют на релаксационные явления в ПС и его сополимерах в виде появления двух типов релаксации – γ и μ_{pc} . Оба релаксационных перехода наблюдаются, если в цепях имеются боковые фенильные группы. Природа одного из них связана с крутильно-вращательными движениями свободных групп $-\text{C}_6\text{H}_5$ вокруг связи $\text{C}-\text{C}$, соединяющей фенильную группу с полимерной цепью. Независимо от того, где присутствуют эти группы, в полистироле или сополимерах, температура $T_\gamma = -(80-100)^\circ$. Природа другого перехода (μ_{pc} -релаксация) связана с распадом локальных физических узлов, образованных сцеплением фенильных групп соседних цепей. Физические узлы при температуре перехода $T_{\mu_{pc}} = 20-30^\circ$ распадаются, и все фенильные группы становятся при высоких температурах свободными (свободное вращение). При распаде каждого физического узла добавляются две степени свободы вращательного движения,

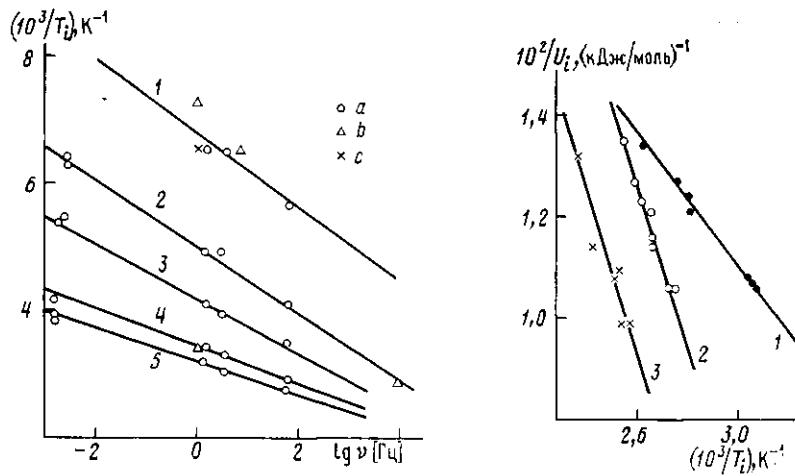


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Зависимость обратной температуры релаксационных переходов ПСМД-Э от логарифма частоты для переходов β_1 (1), γ (2), γ' (3), μ_{psc} (4) и $\mu_{\text{psc}'}$ (5) по данным настоящей работы (а), Илларса [14] (б) и Вада [3] (с)

Рис. 5. Зависимости энергий активаций от обратной температуры для релаксационных переходов β_{psc} (1), α (2) и α_1 в спрямляющих координатах (3)

что должно приводить к скачку теплоемкости. Это наблюдается в наших опытах (рис. 3). В работе [13] по исследованию молекулярного движения в стеклообразных полистиролах методом ЯМР показано, что в полистиролах имеются два сорта фенильных групп. Часть групп в стеклообразном состоянии находится в состоянии свободного вращения (γ -релаксация), другая часть — в связанном состоянии (физические узлы — μ -релаксация). Только при высоких температурах все фенильные группы находятся в свободном состоянии.

Рассмотренные выше β -, γ - и μ -группы релаксаций относятся к простым некооперативным процессам релаксации, так как их энергия активации не зависит от температуры и частоты. Результаты, представленные на рис. 4, подтверждают это. Кроме наших, на рис. 4 приведены данные Вада [3], Илларса и Дженкеля [14].

Из наклона прямых на рис. 4 в соответствии с уравнением

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

нами определены релаксационные константы: U_i — энергия активации и B_i — предэкспоненциальный коэффициент, значения которых приведены в таблице. Из таблицы видно, что β и β_1 имеют один и тот же коэффициент B_i . Это относится и к γ и γ' , а также к μ_{psc} и $\mu_{\text{psc}'}$. Следовательно, каждому расщепленному переходу соответствует один и тот же структурный элемент.

В отличие от этих переходов процессы β_{psc} , α и α_1 являются кооперативными релаксационными процессами с энергией активации, зависящей от температуры. В таких случаях обычно температурная зависимость хорошо выражается формулой Фульчера — Таммана — Фогеля

$$U = U_\infty / \left(1 - \frac{T_0}{T} \right), \quad (2)$$

где U_∞ — энергия активации при $T \rightarrow \infty$; T_0 — температура, при которой энергия активации обращается в бесконечность. При этом $T_0 = T_c - C_2$ и $U_\infty = 2,3kC_1C_2$, где C_1 и C_2 — константы известного уравнения Вильямса — Ландела — Ферри. Уравнение (2) может быть преобразовано к виду,

Релаксационные переходы и релаксационные константы полистирола ИСМД-Э

Релаксационный переход	B_i , с ($\pm 20\%$)	U_i , кДж/моль (± 2)	T_i^* , (при $v=1$ Гц)	Структурный элемент
β_1	$2 \cdot 10^{-13}$ $2 \cdot 10^{-13}$	26 33	-159 -128	группа $-\text{CH}_2-$
γ	$8 \cdot 10^{-11}$ $8 \cdot 10^{-11}$	36 42	-71 -37	фенильная группа C_6H_5-
$\mu_{\text{пс}}$ $\mu'_{\text{пс}}$	$3 \cdot 10^{-13}$ $3 \cdot 10^{-13}$	64 70	+13 +40	физический узел $-\text{C}_6\text{H}_5 \dots \text{C}_6\text{H}_5-$
$\beta_{\text{пс}}$	$2 \cdot 10^{-13}$	81	+83	звено $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$
α_1	$5 \cdot 10^{-12}$ $5 \cdot 10^{-12}$	84 89	+107 +132	сегмент

удобному для вычисления констант

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{U_\infty} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (3)$$

В координатах $1/U$ и $1/T$ точки должны ложиться на прямые. Соответствующие данные для $\beta_{\text{пс}}$, α и α_1 приведены на рис. 5, где точки получены по формуле, вытекающей из формулы Больцмана – Аррениуса

$$U_i = 2,3kT_i \lg(v_0/v), \quad (4)$$

Здесь $v_0 = c_i / 2\pi B_i$ (v – частота, при которой наблюдается релаксационный переход при температуре T_i). При этом T_i и v соответствуют экспериментальным данным, а v_0 рассчитано при значениях B_i , указанных в таблице и соответствующих данным работы [1]. Кроме того, согласно работе [1], для $\beta_{\text{пс}}\text{-перехода } c_i = 1$, а для α и α_1 $c_i = 10$. В результате для $\beta_{\text{пс}}$ $v_0 = 8 \cdot 10^{11}$ Гц, а для α и α_1 $v_0 = 3 \cdot 10^{11}$ Гц. Для $\beta_{\text{пс}}\text{-процесса } T_0 = 215$ К, $U_\infty = 32$ кДж/моль; для $\alpha\text{-процесса } T_0 = 294$ К, $U_\infty = 19$ кДж/моль; для $\alpha_1\text{-процесса } T_0 = 316$ К и $U_\infty = 19$ кДж/моль.

Температура стеклования исследуемого полимера при $v=1$ Гц составляет 107° ; однако обычно температуру стеклования определяют при стандартных условиях опыта, которым соответствует время релаксации $\tau^{\text{ст}} = 3 \cdot 10^3$ с или скорость нагревания порядка 1–2 град/мин. По формуле $v^{\text{ст}} = c_i / 2\pi\tau^{\text{ст}}$ найдем стандартную частоту, равную $5,3 \cdot 10^{-3}$ Гц. Ей соответствует $U_\alpha = 96$ кДж/моль, рассчитанная по формуле (4). Подстановка в формулу (1) приводит к значению стандартной температуры стеклования $T_c = 93^\circ$, что хорошо согласуется с нашим экспериментом по теплопроводности (рис. 3), из которого следует, что при скорости нагревания 3 град/мин $T_c = 92^\circ$.

Меньшая определенность имеется в отношении низкотемпературных релаксационных (криогенных) переходов и высокотемпературных переходов (выше T_c). Что касается низкотемпературных переходов, этот вопрос подробно рассмотрен Перепечко [15]. В работах [16, 17] наблюдался релаксационный переход при 38 К ($v = 5,6$ Гц) и при 48 К ($v = 6,3 \cdot 10^3$ Гц).

Наиболее полные результаты по высокотемпературным переходам получены для эластомеров [1]. Это следует из данных, приведенных для

сплитых эластомеров СКМС-10 и СКМС-30 (рис. 1). Видно, что выше T_g наблюдается большое число переходов, в том числе группа λ -переходов, происхождение которых связано с временами жизни флуктуационных структур, играющих роль микрообъемных узлов молекулярной сетки. Как видно из рис. 2, в нашем случае выше температуры стеклования имеют место четыре максимума, которые условно обозначили λ -переходами по аналогии с эластомерами. Один из них (λ_1 -переход) наблюдается и на кривой теплоемкости (рис. 3). Надо отметить, что в работе [18] методом ДСК у отожженного ПС выделили три области теплопоглощения: одна — ниже T_c на 30° , а две — выше T_c на $5-10^\circ$. Эти области напоминают наблюдавшиеся нами β_{PS} -переход и λ -переходы выше температуры стеклования. По нашим данным (рис. 2), при $v=2,1$ Гц λ_1 -переход наблюдается при $T_1=168^\circ$, λ_2 при $T_2=195^\circ$, λ_3 при $T_3=230^\circ$, λ_4 при $T_4=268^\circ$. Бойер и др. [5-7] по данным исследования теплоемкости, изобарических зависимостей объема от температуры в широком интервале давлений и по данным метода нуль-сдвиговой вязкости сообщают о двух релаксационных переходах при $160-163$ и 287° . Определение природы этих переходов требует дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
2. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 296 с.
3. Wada Y. // Dielectric and Related Molecular Processes/Ed. by Davies M. L. 1977. P. 143.
4. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. М., 1986. 240 с.
5. Boyer R. F. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 6. P. 1498.
6. Santamaria A., Gusman G. M., Martinez M. A., Munoz M. E. // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 7. P. 218.
7. Бартенев Г. М., Шут Н. И., Лазаренко М. В., Баглюк С. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2426.
8. Бартенев Г. М., Алигалиев Р. М., Хитеева Д. М., Ботуров К. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2355.
9. Бартенев Г. М., Карасев М. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 582.
10. Перепечко И. И., Старцев О. В. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 5. С. 321.
11. Курлянд С. К., Петрова Г. П., Чебурнина Г. Д., Гармашев Е. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 10. С. 774.
12. Бартенев Г. М., Лазаренко М. В., Шут Н. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1768.
13. Schaefer J., Sefcik M. D., Stejskal E. O., McKay R. A. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 6. P. 1107.
14. О'Reilly Дж. М., Карапч Ф. Е. // Переходы и релаксационные явления в полимерах/ Под ред. Бойера Р. М. 1968. С. 60.
15. Перепечко И. И. Свойства полимеров при низких температурах. М., 1977. 272 с.
16. Crissman J. M., McCommon R. D. // J. Acoust. Soc. America. 1962. V. 34. № 11. P. 1703.
17. Crissman J. M., Woodward A. E., Sauer J. A. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 7. P. 2693.
18. Надежин Ю. С., Стадник В. П., Лукасов С. В., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2568.

Институт физической химии
АН СССР
Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
4.VI.1987

RELAXATIONAL TRANSITIONS IN POLYSTYRENE AND THEIR CLASSIFICATION

Bartenev G. M., Shut N. I., Baglyuk S. V., Rupyshev V. G.

Summary

Nine relaxational transitions have been observed in PS having $M_w=3.37 \cdot 10^5$ by mechanical dynamic relaxation and heat capacity methods in the $-150-200^\circ$ temperature range. Eight transitions are γ -, β -, μ - and α - (glass transition) transitions splitted into two close transitions as a result of presence of the rigid and soft components in the amorphous phase. γ -transitions are explained by rotation of the phenyl group around its axis, μ -transitions are related with the decay of physical network point formed by interaction of phenyl groups of adjacent chains. Two low-temperature β -transitions are a result of the rotational motion of CH_2 groups around the chain axis. The ninth β_{PS} transition is related with freezing of the rotation around the chain axis of the phenyl group.