

УДК 541.64:539.199

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ  
ПОДВИЖНОСТЬ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ,  
СОДЕРЖАЩИХ МЕТИЛЕНОВЫЕ ГРУППЫ**

Бартенев Г. М., Бартенева А. Г.

Несмотря на различия химического строения кристаллических полимеров, содержащих в цепях метиленовые группы, молекулярная подвижность групп  $\text{CH}_2$  определяет существование основного дискретного спектра времен релаксации (группы  $\beta$ -,  $\alpha$ - и  $\lambda$ -переходов). За исключением ПА-6, энергия активации и температуры переходов этих групп релаксационных процессов в ПЭ, ПП, ПОМ и ПЭО практически одни и те же. Отдельные релаксационные переходы у этих полимеров специфичны вследствие присутствия в цепях атомов кислорода и азота, образующих полярные и водородные связи между полимерными цепями.

Ряд важнейших кристаллических полимеров, таких, как ПЭ, ПП, ПА-6, ПОМ и полиметиленоксид имеют в основных цепях группы  $\text{CH}_2$ . Анализ релаксационных спектров показывает, что молекулярная подвижность групп  $\text{CH}_2$  играет главную роль в релаксационном поведении этих полимеров. Атомы кислорода и азота в основных цепях полимера играют дополнительную специфическую роль. Цель работы проанализировать сходство и различие в релаксационных спектрах указанных полимеров и выяснить причину этого.

Все указанные полимеры характеризуются тем, что их полимерные цепи не содержат боковых молекулярных групп, поэтому у них нет  $\gamma$ -переходов и они хорошо кристаллизуются. Эти полимеры имеют степень кристалличности 60–80% и, следовательно, содержат аморфную фазу, играющую существенную роль в релаксационных явлениях этих полимеров.

В работах [1–3] было выяснено, что ПЭВП и ПЭНП имеют три группы релаксационных переходов. Группа  $\beta$ -переходов связана с локальной подвижностью  $\text{CH}_2$ -групп в разных структурных условиях. Несмотря на различие энергий активации, эта группа переходов характеризуется одним и тем же значением предэкспоненциального коэффициента  $B_i$  в уравнении Больцмана – Аррениуса:  $B_i = 1,6 \cdot 10^{-13}$  с ( $\pm 20\%$ ). Два перехода этой группы ( $\beta$  и  $\beta_1$ ) наблюдаются в стеклообразном состоянии аморфной фазы (рис. 1) и объясняются локальной подвижностью метиленовых групп в двух структурных состояниях аморфной фазы, а  $\beta_2$ -переход объясняется подвижностью метиленовых групп в кристаллической фазе. Они отличаются энергиями активации и временами релаксации.

Группа  $\alpha$ -переходов (рис. 1) объясняется сегментальной подвижностью участков полимерной цепи, включающей 15–20 метиленовых групп, в различных структурных областях полимеров. Так,  $\alpha$ -переход – это процесс стеклования основной аморфной фазы в межлучевом пространстве сферолитов,  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -переходы связаны также с сегментальной подвижностью соответственно в межфазном слое и в аморфных участках лучей сферолитов. Возможно, что и  $\beta$ -переход относится к основной аморфной фазе, а  $\beta_1$ -переход – к аморфным участкам, заключенным в лучах сферолитов.

Вся группа  $\alpha$ -переходов характеризуется коэффициентом  $B_i = 5 \cdot 10^{-12}$  с ( $\pm 20\%$ ). Это значение  $B_i$  характерно для всех гибкоцепных полимеров. Кроме того, для ПЭ и ПП энергия активации процесса стеклования ( $\alpha$ -про-

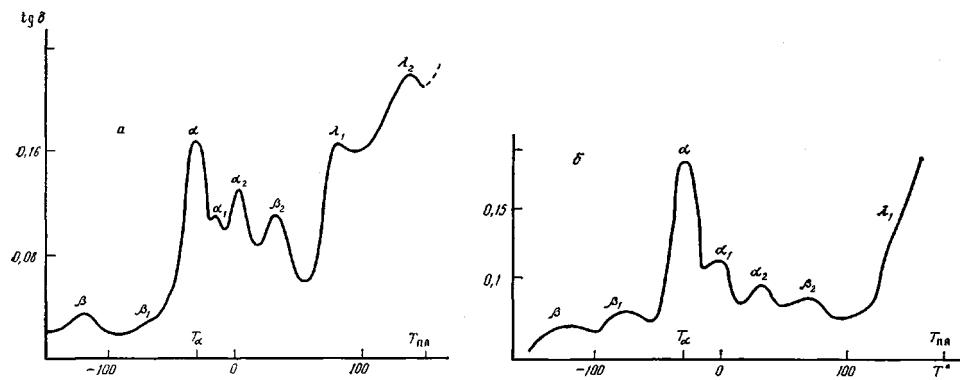


Рис. 1. Спектры внутреннего трения, полученные методом вынужденных крутильных колебаний для ПЭВП при 2 Гц (а) и ПП при 10 Гц (б)

цесс) не зависит от температуры в отличие от некристаллических полимеров. Данные для трех наиболее характерных переходов ( $\beta$ ,  $\beta_2$  и  $\alpha$ ), наблюдавшихся почти всеми исследователями для ПЭ и ПП, приведены в таблице.

В области высоких температур ниже температур плавления  $T_{\text{пл}}$  методами низкочастотной релаксации и релаксации напряжения наблюдается группа так называемых  $\lambda$ -переходов, особенно характерных для эластомеров. Их происхождение связано с термофлуктуационным распадом надсегментальных структур, играющих роль микрообъемных узлов молекулярной сетки.

На рис. 2 и 3 приведены спектры внутреннего трения соответственно для ПОМ с  $M=6,5 \cdot 10^4$  и степенью кристалличности 77% [4] и ПЭО с  $M=2 \cdot 10^6$ , температурой плавления  $67^\circ$  и степенью кристалличности 65%. Первый спектр был получен методом вынужденных, а второй — методом свободных затухающих колебаний на вертикальном обратном крутильном маятнике ( $\Delta$  — логарифмический декремент затухания).

ПОМ исследован ранее [5] главным образом методами структурной релаксации (по теплоемкости и др.). Основное внимание обращали на определение температуры стеклования  $T_c$ , скачка теплоемкости  $\Delta C_p$  в области стеклования и температуры плавления  $T_{\text{пл}}$ . В литературе приводятся значения:  $T_c$  от  $-85$  до  $-3$ ,  $T_{\text{пл}}=173-180^\circ$ . В работе [5]  $T_c$ , опреде-

#### Релаксационные характеристики кристаллических полимеров, содержащих метиленовые группы

Полимер	Степень кристалличности $\alpha$ , %	$T_{\text{пл}}$	$U_\alpha$ , кДж/моль (аморфная фаза)	$T_\alpha^\circ$		$U_\beta$ , кДж/моль (аморфная фаза)	$T_\beta^\circ$	$U_{\beta_2}$ , кДж/моль (кристаллическая фаза)	$T_{\beta_2}^\circ$ ( $v=1$ Гц)
				$v=5,3 \cdot 10^{-2}$ Гц	$v=1$ Гц				
ПЭВП	75	146	51,5 *	-80	-39	30 *	-142	68 *	24
ПЭНП	60	109	51,5 *	-80	-39	29 *	-146	72 *	40
ПП	55	175	50,0 *	-91	-45	29 *	-146	73 *	45
ПОМ	77	175	47,5 **	-92	-57	32 **	-133	70,5 **	34
ПЭО	80	67	48,0 **	-90	-55	32 **	-133	73,5 **	47
ПА-6	60	225	74 ** (сухой) 54 ** (влажный)	+4 -72 -25 (влажный)	+65 (сухой) -25 (влажный)	26 * -	-161 -	98 * -	156 -

\* Экспериментальные данные; \*\* расчетные.

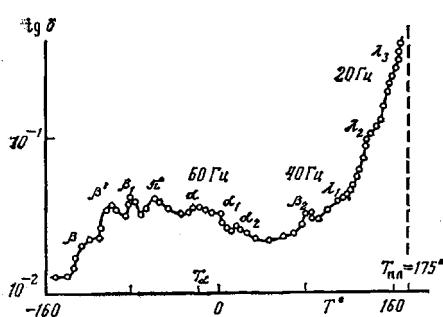


Рис. 2. Спектр внутреннего трения ПОМ, полученный динамическим резонансным методом при частотах, указанных на кривой

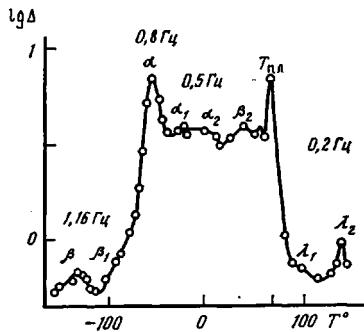


Рис. 3. Спектр внутреннего трения ПЭО, полученный методом свободных крутильных колебаний при частотах, указанных на кривой

ленная по теплоемкости, составляет  $-78^\circ$ . Эта температура соответствует стандартным условиям измерений (скорость нагревания  $w=1-3$  град/мин). Ей соответствует время релаксации  $\tau_{ct}=3 \cdot 10^2$  с и частота  $v_{ct}=c_i/2\pi\tau_{ct}=5,3 \cdot 10^{-3}$  Гц ( $c_i=10$  для  $\alpha$ -процесса). Данные рис. 2 соответствуют  $v=60$  Гц, и разница в частоте составляет четыре порядка. Сдвиг  $T_c$  при изменении частоты на один порядок составляет, например, для ПЭ в среднем  $14^\circ$ . Принимая эту цифру и для ПОМ, получим для частоты 60 Гц вместо  $T_c=-78^\circ$  температуру  $T_\alpha=-22^\circ$ , тогда как пик, обозначенный на рис. 2 как  $\alpha$ -максимум, имеет  $T_i=-17^\circ$ . Очевидно, для частоты  $v=60$  Гц температура  $T_i=-17^\circ$  — это температура  $\alpha$ -перехода. В нашем случае (рис. 2), используя эти данные и зная коэффициент  $B_i=5 \cdot 10^{-12}$  с, можно рассчитать по уравнению

$$U_i = 2,3kT_i \lg \frac{c_i}{2\pi v B_i} \quad (1)$$

энергию активации  $\alpha$ -процесса (таблица). Зная энергию активации, по формуле

$$T_i = U_i / 2,3 \lg \frac{c_i}{2\pi v B_i} \quad (2)$$

можно рассчитать температуру  $\alpha$ -перехода при любой частоте. В таблице приведены данные для  $v=1$  Гц и стандартной частоте  $v_{st}$ , для которой  $T_c=-92^\circ$ . Расхождение между данными работы [5] и нашими составляет немногим более  $10^\circ$ .

Ближайшие два максимума справа (рис. 2) аналогичны  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -максимумам у ПЭ и ПП. При  $80^\circ$  наблюдается пик, который мы связываем с  $\beta_2$ -переходом ( $v=40$  Гц). Расчет по уравнению (1) при  $B_i=1,6 \cdot 10^{-13}$  с и  $c_i=1$  (для  $\beta$ -переходов) приводит к  $U_i=70,5$  кДж/моль, что фактически совпадает с результатом для ПЭ и ПП. В низкотемпературной части спектра внутреннего трения ПОМ кроме  $\beta$ - и  $\beta_1$ -переходов, аналогичных наблюдавшимся у ПЭ и ПП, видны два дополнительных пика  $\beta'$  и  $\pi$ , специфичные для этого полимера. Релаксационный  $\pi$ -переход наблюдался у бутадиен-нитрильных эластомеров [6] и ПА-6 [7, 8] (рис. 4). В первом случае он обязан распаду локальных диполь-дипольных поперечных связей между группами CN, имеющими дипольный электрический момент, а во втором — распаду диполь-дипольных связей между атомами кислорода в соседних цепях. Как в ПА-6 (рис. 4), так и в ПОМ (рис. 2) это первый релаксационный переход по температурной шкале ниже  $T_\alpha$ . Переход  $\beta'$ , по-видимому, связан с мелкомасштабным движением (крутильно-колебательно-torsионным) атома кислорода цепи. Как и в случае полиолефинов, у ПОМ выше  $\beta_2$ -перехода наблюдаются слабовыраженные переходы, которые должны быть отнесены к группе  $\lambda$ -переходов.

По справочным данным, температура плавления ПЭО равна  $66-68^\circ$ , следовательно, на спектре внутреннего трения (рис. 3) пик  $T_{pl}=67^\circ$  со-

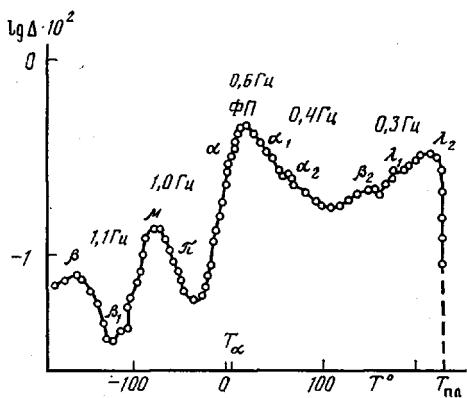


Рис. 4. Спектр внутреннего трения ПКА, полученный методом свободных крутильных колебаний при частотах, указанных на графике

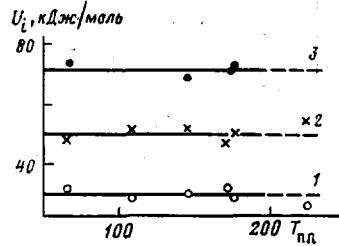


Рис. 5. Энергия активации  $\beta$ - (1),  $\alpha$ - (2) и  $\beta_2$ -процессов (3) релаксации кристаллических полимеров с различной температурой плавления

отвечает температуре плавления кристаллической фазы. Низкотемпературный  $\alpha$ -пик относится к стеклованию ( $T_\alpha = -55^\circ$  при  $0,8 \text{ Гц}$ ). Расчет по уравнению (1) энергии активации  $\alpha$ -процесса дает  $48 \text{ кДж/моль}$ , что близко к остальным исследуемым кристаллическим полимерам (таблица). Аналогично выше  $\alpha$ -перехода наблюдаются  $\alpha_1$ -,  $\alpha_2$ - и  $\beta_2$ -переходы, а ниже  $\beta$ - и  $\beta_1$ -переходы.  $\lambda$ -переход не удалось разрешить, так как он попадает в область  $\alpha$ -перехода. В таблице приведены данные для  $\beta$ - и  $\beta_2$ -переходов.

Как видно из спектра внутреннего трения ПА-6 (рис. 4), он аналогичен спектру ПЭ и других кристаллических полимеров, за исключением появления фазового перехода в кристаллической фазе и  $\mu$ -,  $\mu$ -релаксационных переходов. О природе  $\lambda$ -перехода было сказано раньше. По данным работ [7, 8], для ПА-6 соответствующие результаты для  $\beta$ -,  $\beta_2$ - и  $\alpha$ -переходов внесены в таблицу.

Как было показано [7–11], растворенная вода в ПА-6 оказывает сильное воздействие на положение  $\alpha$ -максимума и приводит к появлению нового максимума ( $\mu$ -перехода), высота которого зависит от концентрации воды. В сухом ПА-6 этот переход не наблюдается. По данным работы [10], при содержании воды  $<0,1\%$   $T_\alpha = 60^\circ$ , а при  $6\%$  температура стеклования  $T_\alpha = -20^\circ$ . По данным работы [11], в сухом ПА-6  $T_\alpha = 65^\circ$ , а в предельно насыщенном водой  $T_\alpha = -25^\circ$  (для  $v=1 \text{ Гц}$ ).

Таким образом, для сухого ПА-6  $T_{\text{пл}} = 498 \text{ К}$  и  $T_\alpha = 338 \text{ К}$  ( $65^\circ$ ). Эти данные хорошо соответствуют правилу Кауцмана, так как  $T_\alpha/T_{\text{пл}} = 0,68$ . Данные на рис. 4 приведены для испытания в атмосфере с влажностью  $\sim 60\%$ , и поэтому ПА-6 содержал растворенную воду, что привело к снижению  $T_\alpha$  до  $5^\circ$  и энергии активации от  $74$  до  $61 \text{ кДж/моль}$ . Принципиально иное влияние растворенной воды на стеклование по сравнению с другими исследуемыми полимерами объясняется присутствием в макромолекулах ПА-6 атомов азота, образующих сильные водородные связи  $\text{NH}-\text{O}$ . В других полимерах (таблица) таких сильных водородных связей нет. Очевидно в них состоит причина аномально высокой температуры стеклования капрона.

В присутствии растворенной воды часть сильных водородных связей разрушается. С увеличением концентрации воды число разрушенных связей растет. В связи с этим сегментальная подвижность возрастает и  $T_\alpha$  снижается в пределе до  $T_\alpha = -25^\circ$  [11]. В этом случае возникающие вместо сильных водородных связей слабые водородные связи, играют роль локальных физических узлов, распад которых происходит при достаточно низкой температуре и объясняет появление  $\mu$ -максимума (энергия активации  $54 \text{ кДж/моль}$ ). В таблице приведены данные для  $\alpha$ -перехода в двух случаях: для сухого с  $T_\alpha = 65^\circ$  и предельно влажного с  $T_\alpha = -25^\circ$ . Что касается  $\beta$ -,  $\beta_1$ - и  $\beta_2$ -переходов, то существенного влияния растворенной воды на их положение не замечено.

Несмотря на различие спектров внутреннего трения полимеров (рис. 1–4), они характеризуются общими чертами, связанными с присутствием в цепях метиленовой группы. Общим для этих полимеров является существование  $\beta$ -,  $\alpha$ - и  $\lambda$ -групп релаксационных переходов. Происхождение  $\beta$ -,  $\beta_1$ - и  $\beta_2$ -переходов то же, что и у ПЭ и ПП [1–3]. То же самое можно сказать и о  $\alpha$ -,  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -переходах, а также о  $\lambda$ -переходах. При одних и тех же условиях испытания ( $v=const$ ) температуры этих переходов для различных полимеров находятся в одинаковых температурных областях. Из рис. 5 следует, что энергии активации  $\beta$ -,  $\beta_2$ - и  $\alpha$ -процессов в пределах  $\pm 3$  кДж/моль имеют одно и то же значение для разных полимеров, содержащих группы  $\text{CH}_2$ . Особый случай представляет собой ПА-6 (таблица), для которого энергия активации  $\alpha$ -процесса согласуется с другими полимерами только для предельно влажного состояния. Для сухого ПА-6 вследствие влияния сильных водородных поперечных связей между цепями энергия активации  $\alpha$ -процесса и температура стеклования относительно высоки. Энергия активации  $\alpha$ -процесса также аномально велика.

Из анализа приведенных данных следует, что каждый полимер, более сложный по химическому строению, чем ПЭ, дает дополнительные специфические релаксационные переходы. Например, ПА-6, содержащий в цепи атомы азота и кислорода дает два новых релаксационных перехода  $\mu$  и  $\mu'$ . ПОМ, у которого в цепи имеется шарнирный атом кислорода, имеющий дипольный электрический момент, дает дополнительно два релаксационных перехода  $\mu$  и  $\beta'$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2003.
2. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1842.
3. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1236.
4. Шут Н. И., Ходырев Б. С. // Физика твердого тела. Киев, 1975. С. 100.
5. Suzuki H., Grebowicz J., Wunderlich B. // Brit. Polymer J. 1985. V. 17. № 1. С. 1.
6. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
7. Кобляков А. И., Бартенева А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 785.
8. Бартенев Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 74.
9. Weber G. // Angew. Makromolek. Chemie. 1978. В. 74. № 2. S. 187.
10. Берштейн В. А., Калинина Н. А., Степанов В. А. // Механика полимеров. 1972. № 5. С. 949.
11. Вода в полимерах/Пер. с англ. под ред. Заикова Г. Е. М., 1984. 555 с.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
8.X 1986

Московский текстильный институт  
им. А. Н. Косыгина

#### RELAXATIONAL TRANSITIONS AND MOLECULAR MOBILITY IN CRYSTALLINE POLYMERS CONTAINING METHYLENE GROUPS

Bartenev G. M., Barteneva A. G.

#### Summary

Despite the differences in chemical structure of crystalline polymers containing the methylene groups in the chains their molecular mobility results in existence of the main discontinuous spectrum of relaxation times (groups of  $\beta$ -,  $\alpha$ - and  $\lambda$ -transitions). Excluding PA-6 the activation energy and temperatures of transitions of these groups of relaxational processes in PE, PP, POM and PEO are practically the same. Some relaxational transitions in these polymers are specific because of the presence in the chains of oxygen and nitrogen atoms forming the polar and hydrogen bonds between polymer chains.