

УДК 541.64:539.2:537.22

## ВЛИЯНИЕ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1995 г. Г. М. Бартенев\*, А. Г. Бартенева\*\*

\* Институт физической химии Российской академии наук  
117915 Москва, Ленинский пр., 31

\*\*Институт коррозии  
125190 Москва, ул. Балтийская, 14

Поступила в редакцию 03.03.94 г.

Линейные полимеры (ПАН, ПММА, ПВХ, полихлоропрен, ПС и др.) с боковыми полярными группами образуют подсистему боковых групп, распадающуюся на две субподсистемы. Одна из них состоит из свободных боковых групп, которые участвуют в процессе  $\gamma$ -релаксации, связанной с их вращательными движениями около оси, поперечной к полимерной цепи. Другая субподсистема состоит из связанных боковых групп диполь-дипольными локальными связями, образующими физические узлы молекулярной сетки. В таких полимерах кроме  $\gamma$ -релаксации наблюдается  $\pi$ -релаксация, связанная с распадом физических узлов. Энергия активации  $\pi$ -релаксации зависит от дипольного момента, и она тем выше, чем больше дипольный момент мономерного звена полимера. Экстраполяция энергии активации к дипольному моменту, равному нулю, дает пороговую энергию активации  $U_0 = 53.5$  кДж/моль. Взаимодействие боковых групп неполярных полимеров также приводит к образованию локальных ван-дер-ваальсовых физических узлов и появлению аналогичной  $\mu$ -релаксации, но с энергией активации меньше пороговой. Так, у разветвленного неполярного ПБ с боковыми группами  $\text{CH}=\text{CH}_2$  наблюдается  $\mu_{\text{ПБ}}$ -релаксация с энергией активации  $U_{\mu} = 51.5$  кДж/моль, близкой к пороговой.

В полярных линейных полимерах существует молекулярная сетка, образованная диполь-дипольными локальными связями между полимерными цепями или физическими узлами, возникающими между боковыми полярными группами. Такая модель структуры линейных полимеров предложена сравнительно давно [1 - 4]. Она удовлетворительно объясняла существование в линейных полимерах выше температуры стеклования  $T_c$  области, где отсутствуют вязкотекущие свойства у ПС, ПММА и других полимеров. Вязкое течение и остаточные деформации могут наблюдаться в этих случаях при более высоких температурах – выше температуры текучести  $T_t$ , при которой происходит распад физических узлов всех типов. Несомненно, процесс распада диполь-дипольных физических узлов является одним из специфических релаксационных процессов в полярных полимерах.

Однако долгое время этот вид релаксационных процессов, обозначаемых в нашей классификации [1] как  $\pi$ -релаксация, на спектрах не наблюдался. Только в последнее время [5 - 9] на спектрах внутреннего трения с тонкой структурой были обнаружены эти релаксационные переходы.

В ПАН и бутадиен-акрилонитрильных сополимерах (СКН) физические узлы образуются взаимодействием боковых полярных групп  $\text{CN}$

( $\pi_N$ -релаксация) [1, 5]. В ПММА они образуются взаимодействием полярных боковых эфирных групп  $\text{COOCH}_3$  ( $\pi_\alpha$ -релаксация) [6, 7]; в ПВХ – взаимодействием полярных боковых атомов хлора  $\text{Cl}$  ( $\pi_{\text{Cl}}$ -релаксация) [8] и в ПС – взаимодействием боковых фенильных групп ( $\pi_{C_6H_5}$ -релаксация) [9]<sup>1</sup>.

Не все боковые группы в полимере образуют физические узлы. Большая их часть находится в свободном состоянии и характеризуется вращательной подвижностью. Иначе говоря, подсистема боковых групп распадается на две субподсистемы. Одна из них относится к связанным боковым группам, образующим физические узлы. Для них вращательная форма подвижности не реализуется и характерной формой подвижности становятся продольные колебательные движения. При температуре  $\pi$ -перехода при распаде физических узлов колебательная форма движения переходит во вращательную.

Другая подсистема относится к свободным боковым группам и к одному из процессов  $\gamma$ -релаксации. Ниже температуры  $T_\gamma$ -перехода боковые группы совершают мелкомасштабные колебательно-вращательные движения вокруг оси,

<sup>1</sup>В работе [9]  $\pi_{C_6H_5}$ -релаксация обозначалась как  $\mu_{\text{ПС}}$ -релаксация.

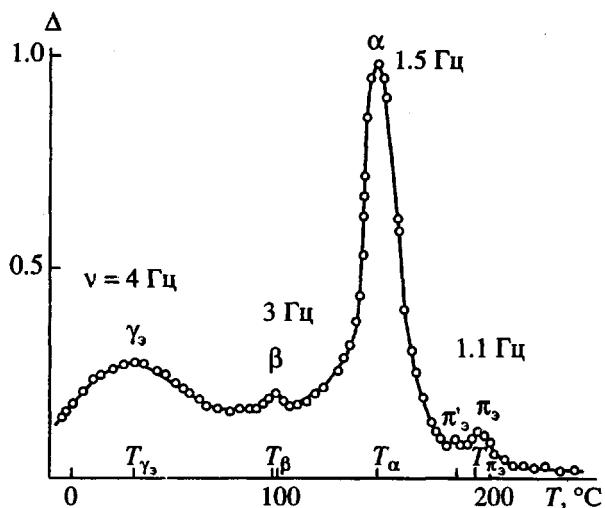


Рис. 1. Один из спектров внутреннего трения ПММА, полученный методом свободных затухающих колебаний на горизонтальном крутильном маятнике.  $\Delta$  – логарифмический декремент затухания, частоты  $v$  указаны на графике.

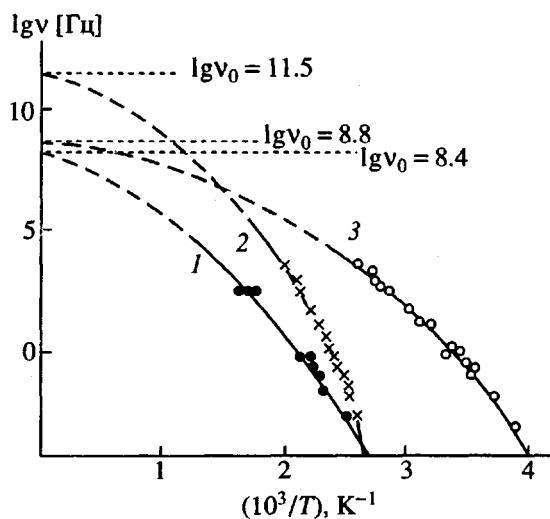


Рис. 2. Температурно-частотные зависимости релаксационных переходов в ПММА: 1 –  $\gamma_3$ -релаксация, 2 –  $\alpha$ -релаксация, 3 –  $\gamma_3$ -релаксация.

расположенной поперек главной цепи, а выше  $T_\gamma$  – полное вращательное движение. В нашей классификации для ПММА и ПС они обозначаются как  $\gamma_3$ - и  $\gamma_{C_6H_5}$ -переходы.

Обычно температура  $T_\gamma$  наблюдается ниже температуры  $T_\pi$ . Поэтому при повышении температуры в начале происходит размораживание вращательной подвижности свободных боковых групп, а затем распад физических узлов и переход субподсистемы связанных боковых групп в свободное состояние.

Рассмотрим некоторые данные, полученные совсем недавно для ПММА [7]. На рис. 1 приведен один из спектров внутреннего трения, из которого следует, что помимо обычно наблюдавшихся двух релаксационных максимумов  $\alpha$ - и  $\gamma_3$ -релаксаций наблюдаются более слабые  $\beta$ - и  $\pi_3$ -максимумы (расщепленный  $\pi_3$ -максимум распадается на два очень близких пика  $\pi'_3$  и  $\pi_3$ ). Из приведенных выше соображений о структурных особенностях линейных полимеров для ПММА следует ожидать появление  $\gamma_3$ -релаксации с более слабой интенсивностью выше температуры  $\gamma_3$ -перехода. Это подтверждается данными спектра на рис. 1: температура  $\pi_3$ -перехода ( $194^\circ\text{C}$ ) выше, чем температура  $\gamma_3$  перехода ( $30^\circ\text{C}$ ) и интенсивность  $\pi_3$ -релаксации существенно меньше, чем интенсивность  $\gamma_3$ -релаксации. Расщепление  $\pi_3$ -релаксации на два близких максимума механических потерь связано, по-видимому, с существованием диполь-дипольных связей (физических узлов) двух типов, выяснение природы которых является предметом более детальных исследований. В дальнейшем для определенности будем иметь дело с одним из двух максимумов ( $\pi'_3$  с  $T_{\pi'_3} = 185^\circ\text{C}$  и  $\pi_3$  с  $T_{\pi_3} = 194^\circ\text{C}$ ), а именно с более интенсивным  $\pi_3$ -максимумом. Еще один максимум механических потерь –  $\beta$ , ближайший к  $\alpha$ -максимуму, относящемуся к процессу стеклования ПММА, требует отдельного рассмотрения в связи с известными представлениями об этом мелкомасштабном  $\beta$ -переходе как связанном с подвижностью мономерных звеньев полимера, предшествующем  $\alpha$ -релаксации.

Согласно релаксационной спектрометрии [1], между частотой  $v_i$ , при которой наблюдается максимум механических потерь  $i$ -го процесса релаксации, и температурой перехода  $T_i$  имеется определенная связь

$$\lg v_i = \lg v_0 - U_i / 2.3kT_i \quad (1)$$

независимо от того, является ли энергия активации константой или параметром, зависящим от температуры  $T$  и давления  $p$  (в нашем случае  $p = 1$  бар). Здесь  $k$  – постоянная Больцмана, которая заменяется на универсальную газовую постоянную  $R$ , если энергия активации приводится в расчете на 1 моль вещества. Постоянная  $v_0$  – частота активации определяется из соотношения

$$v_0 = c_i / 2\pi B_i, \quad (2)$$

где  $B_i$  – предэкспоненциальный коэффициент в уравнении Больцмана–Аррениуса для времени релаксации  $\tau_i$ ,  $c_i$  – безразмерный коэффициент ( $c_i \approx 1$  для мелкомасштабных процессов релаксации и  $c_i \approx 10$  для  $\alpha$ -релаксации).

На рис. 2 приведены температурно-частотные зависимости для трех процессов релаксации  $\alpha$ ,  $\gamma_s$  и  $\pi_s$ . Оказывается, что в ПММА именно эти три релаксационных процесса характеризуются кооперативностью и зависимостью энергий активации от температуры. Ранее считалось, что у ПММА температурная зависимость  $U_i$  наблюдалась только для  $\alpha$ -релаксации (стеклование). Из данных рис. 2 следует, что эта особенность характерна и для  $\gamma_s$ - и  $\pi_s$ -релаксаций, связанных с боковой сложноэфирной группой, имеющей несколько врацательных степеней свободы. Все же другие релаксационные процессы в ПММА, как это следует из работ [6, 7], характеризуются энергией активации, не зависящими от температуры.

Чтобы найти значения  $B_i$  для каждого процесса релаксации (рис. 2), необходимо найти величину частоты активации  $v_0$ . Согласно приему, при-

меняемому В.А. Ломовским и одним из авторов статьи, это достигается экстраполяцией кривых на рис. 2 на ось ординат, которой соответствует  $T = \infty$ . Экстраполяция производится полиномом  $n$ -й степени по методу Лагранжа [10]. Экстраполяция дает для  $\alpha$ -релаксации  $v_0 = 3.15 \times 10^{11}$  Гц, для  $\gamma_s$ -релаксации  $v_0 = 6.3 \times 10^8$  Гц, для  $\pi_s$ -релаксации  $v_0 = 2.5 \times 10^8$  Гц. Отсюда по формуле  $B_i = c_i / 2\pi v_0$  получим коэффициенты  $B_i$ , приведенные в табл. 1. Здесь даны температуры переходов  $T_i$  при  $v = 1$  Гц и соответствующие этим температурам энергии активации  $U_i$  для трех процессов релаксации в ПММА, рассчитанные по уравнению

$$U_i = 2.3kT_i \lg \frac{c_i}{2\pi v B_i}. \quad (3)$$

**Таблица 1.** Релаксационные процессы в ПММА ( $M_w = 5 \times 10^5$ ,  $T_c = 109^\circ\text{C}$ ) с энергией активации, зависящей от температуры

Релаксационный процесс и его природа	Температура перехода $T_i$ , $^\circ\text{C}$ (при $v = 1$ Гц)	Энергия активации $U_i$ , кДж/моль (при $T = T_i$ )	Коэффициент $B_i$ , с	Константы уравнения Фогеля–Фульчера–Таммана	
				$U_\infty$ , кДж/моль	$T_0$ , К
$\alpha$ -Релаксация–стеклование (сегментальная подвижность)	140	92	$5 \times 10^{-12}$ ( $c_i = 10$ )	37.5	250
$\gamma_s$ -Релаксация (вращение боковых эфирных групп)	20	49	$2.5 \times 10^{-10}$ ( $c_i = 1$ )	22.7	156
$\pi_s$ -Релаксация (распад диполь-дипольных физических узлов)	190	74	$6.4 \times 10^{-10}$ ( $c_i = 1$ )	46	175

**Таблица 2.** Релаксационные  $\pi$ -процессы в полярных полимерах, связанные с распадом диполь-дипольных локальных физических узлов

Полимер	Дипольный момент мономерного звена $\mu_0$ , Д	Температура перехода $T_\pi$ , $^\circ\text{C}$ (при $v = 1$ Гц)	Энергия активации $U_\pi$ , кДж/моль	Коэффициент $B_\pi$ , с	Диполь-дипольный физический узел
ПАН ( $T_c = 72^\circ\text{C}$ ) $\pi_N$ -релаксация	3.4	227	88	$1 \times 10^{-10}$	$-\text{CN} \dots \text{CN}-$
ПММА ( $T_c = 109^\circ\text{C}$ ) $\pi_s$ -релаксация	1.97	190	74	$6.4 \times 10^{-10}$	$-\text{COOCH}_3 \dots \text{COOCH}_3-$
ПВХ ( $T_c = 68^\circ\text{C}$ ) $\pi_{\text{Cl}}$ -релаксация	1.65	41	68	$0.8 \times 10^{-12}$	$\text{CCl} \dots \text{CCl}$
ПХП ( $T_c = -55^\circ\text{C}$ ) $\pi_{\text{Cl}}$ -релаксация	1.45	8	60.5	$0.8 \times 10^{-12}$	$\text{CCl} \dots \text{CCl}$
ПС ( $T_c = 93^\circ\text{C}$ ) и сополимеры СКМС-10 ( $T_c = -75^\circ\text{C}$ ) СКМС-30 ( $T_c = -56^\circ\text{C}$ ) $\pi_{\text{C}_6\text{H}_5}$ -релаксация	0.3	13	64	$3 \times 10^{-13}$	$-\text{C}_6\text{H}_5 \dots \text{C}_6\text{H}_5-$
Полибутадиен СКБ ( $T_c = -55^\circ\text{C}$ ) $\mu_{\text{PB}}$ -релаксация	0	20	51.5	$1 \times 10^{-10}$	$-\text{CH} \text{--} \text{CH}_2 \dots \text{CH}_2 \text{--} \text{CH} \text{--}$

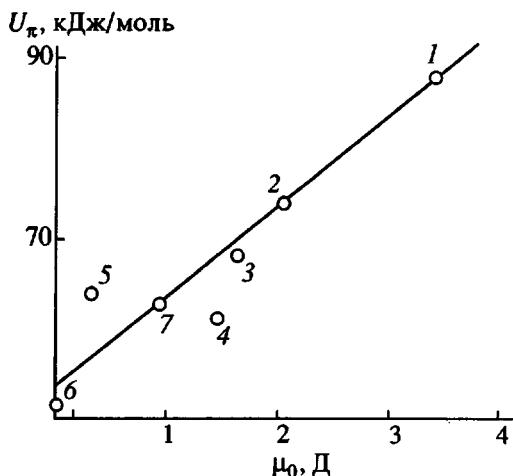


Рис. 3. Зависимость энергии активации  $\pi$ -релаксации, связанной с распадом диполь-дипольных физических узлов, в линейных полимерах с полярными боковыми группами от дипольного момента мономерного звена: 1 – ПАН ( $\pi_N$ -релаксация), 2 – ПММА ( $\pi_\alpha$ -релаксация), 3 – ПВХ ( $\pi_{C_1}$ -релаксация), 4 – полихлоропрен ( $\pi_{C_1}$ -релаксация), 5 – ПС и бутадиен-метилстирольные сополимеры ( $\pi_{C_6H_5}$ -релаксация), 6 – неполярный разветвленный ПБ ( $\mu_{PB}$ -релаксация), 7 – сшитый серой ПБ ( $\pi_S$ -релаксация).

Считается, что температурная зависимость энергии активации  $\alpha$ -релаксации для полимеров достаточно хорошо описывается известным уравнением Фогеля–Фульчера–Таммана

$$U_i(T) = U_\infty / (1 - T_0/T). \quad (4)$$

Найденные нами константы этого уравнения для  $\alpha$ -релаксации, а также для  $\gamma_\alpha$ - и  $\pi_\alpha$ -релаксации приведены в табл. 1 (в работе [7] значения констант для  $\gamma_\alpha$ -релаксации следует уточнить).

Результаты, полученные для  $\pi_\alpha$ -релаксации в ПММА, отличаются от данных для  $\pi_N$ ,  $\pi_{C_1}$  и  $\pi_{C_6H_5}$ -релаксаций соответственно в поликарилонитриле и его сополимерах [1, 5], в ПВХ [8], ПС и сополимерах СКМС-10, СКМС-30 [1, 9], а также в полихлорпене [11] тем, что  $\pi$ -релаксация в этих полимерах характеризуется энергией активации либо независящей от температуры, либо слабо зависящей и не разрешаемой в пределах ошибок измерений.

По-видимому, это отличие связано с тем, что эфирная боковая группа  $\text{COOCH}_3$  является громоздкой по сравнению с атомом хлора или группой  $\text{CN}$  и соответственно имеющей три вращательных степени свободы, тогда как другие полимеры с боковыми атомами хлора, группой  $\text{CN}$  и фенильной группой  $\text{C}_6\text{H}_5$  имеют только одну вращательную степень свободы. Например, группы  $\text{CN}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5$  из-за жесткости их структуры не имеют дополнитель-

ных вращательных степеней свободы. Поэтому кооперативность не должна наблюдаться как у  $\pi_N$ , так и у  $\pi_{C_6H_5}$ -процессов релаксации.

Наличие нескольких вращательных степеней свободы в эфирной группе приводит к кооперативности как  $\gamma_\alpha$ , так и  $\pi_\alpha$ -релаксаций; громоздкость группы делает ее подвижность чувствительной к свободному объему в виде "дырок" и флуктуаций плотности. Поэтому в табл. 2 среди приведенных полимеров, имеющих  $\pi$ -релаксацию, только ПММА характеризуется явной температурной зависимостью энергии активации  $\pi$ -релаксации наряду с  $\alpha$ - и  $\gamma_\alpha$ -релаксациями [1, 6, 7].

В табл. 2 представлены данные для  $\pi$ -релаксационных процессов ряда полярных полимеров, где значения дипольных моментов мономерных звеньев  $\mu_0$  взяты из данных [12, 13].

Как видно,  $\pi$ -релаксация наблюдается как ниже, так и выше температуры стеклования  $T_c$ . Это означает, что  $\alpha$ - и  $\pi$ -релаксации слабо влияют друг на друга и  $\pi$ -релаксация происходит независимо от сегментального движения. Однако физические  $\pi$ -узлы на отдельных участках полимерных цепей могут препятствовать сегментальной подвижности и влиять на жесткость полимера. В ПС с  $T_c = 93^\circ\text{C}$  и в сополимерах метилстирола с бутадиеном СКМС = 10 и СКМС-30 с  $T_c = -75^\circ\text{C}$  и  $T_c = -56^\circ\text{C}$  энергия активации  $\pi_{C_6H_5}$  и температура перехода  $T_{\pi_{C_6H_5}}$  одна и та же независимо от типа полимера и его температуры  $T_c$ . Обычно в сильнополярных полимерах (ПАН, ПММА)  $\pi$ -релаксация наблюдается выше  $T_c$ , а в слабополярных (ПВХ, ПС) ниже  $T_c$ . Проявление кооперативности в области как  $\alpha$ -, так и  $\pi$ -релаксации в ПММА очевидно, если учесть, что  $\pi$ -релаксация наблюдается в высокоэластическом состоянии, где происходит образование дырок, зависящее от температуры. Но кооперативность характерна и для  $\gamma_\alpha$ -релаксации, наблюданной ниже  $T_c$  ПММА, где процесс образования дырок заморожен. Поэтому следует считать, что кооперативность и температурная зависимость энергии активации  $\gamma_\alpha$ -релаксации здесь возникает из-за свободного объема более мелкомасштабного характера, связанного с явлением ангармоничности межмолекулярных колебаний.

На рис. 3 представлена зависимость энергии активации процессов  $\pi$ -релаксации для различных полимеров от дипольного момента мономерного звена  $\mu_0$  (в дебаях) – табл. 2. Наблюдается более или менее выраженная корреляция между энергией активации и величиной дипольного момента боковой полярной группы в виде линейной зависимости. Там же на рис. 3 нанесены данные для разветвленного ПБ (СКБ) – эластомера с боковыми неполярными группами  $\text{CH}=\text{CH}_2$  и дипольным моментом  $\mu_0 \approx 0$ .

Согласно данным [1], у СКБ наблюдается  $\mu_{\text{пв}}$ -процесс релаксации, аналогичный  $\pi$ -релаксации в полярных полимерах. Этот процесс релаксации связан с распадом локальных ван-дер-ваальсовых физических узлов, возникающих при взаимодействии боковых групп  $\text{CH}=\text{CH}_2$  соседних макромолекул. Энергия активации  $\mu_{\text{пв}}$ -релаксации меньше, чем для  $\pi$ -релаксаций, и равна 51.5 кДж/моль. Прямая на рис. 3, экстраполированная на ось ординат ( $\mu_0 = 0$ ), дает близкое значение 53.5 кДж/моль.

Следовательно, величина  $U_0 = 53.5 \text{ кДж/моль}$  – вероятно, максимально возможная энергия активации  $\mu$ -процессов релаксации в неполярных линейных полимерах с боковыми группами. Такими полимерами являются некоторые эластомеры.

В вулканизатах ПБ [1], сщитых серой, образуются наряду с химическими полисульфидными поперечными связями (химическими узлами) физические узлы, возникающие между полярными участками внутримолекулярно присоединенной серы. В результате наблюдается как химический  $\delta_s$ -процесс релаксации, связанный с распадом связей S–S и химической сетки вулканизата, так и физический  $\pi_s$ -процесс релаксации, связанный с распадом диполь-дипольных физических узлов и физической сетки эластомера. Процесс  $\delta_s$ -релаксации, более высокотемпературный (~200°C), характеризуется энергией активации ~120 кДж/моль, а процесс  $\pi_s$ -релаксации с  $T_{\pi_s} = 50^\circ\text{C}$  (при частоте  $v = 1 \text{ Гц}$ ) – энергией активации  $U_i = 63 \text{ кДж/моль}$  и коэффициентом  $B_i = 1 \times 10^{-11} \text{ с}$ .

Насколько нам известно, дипольный момент полярных участков с присоединенной серой до сих пор не определен. На рис. 3 на прямую нанесена точка, соответствующая  $U_i = 63 \text{ кДж/моль}$ . Ей отвечает дипольный момент  $\mu_0 = 0.9 \text{ Д}$ .

Рассмотрим кратко, как влияет пластификатор на релаксационные переходы. На рис. 4 приведен один из спектров внутреннего трения для ПММА с пластификатором (15 мас. % дибутилфталата). Из сравнения со спектром для ПММА без пластификатора (рис. 1) следует, что самое сильное смещение температуры перехода происходит для  $\alpha$ -релаксации (от  $T_\alpha = 148^\circ\text{C}$  до  $T_\alpha = 107^\circ\text{C}$  при  $v = 1.5 \text{ Гц}$ ). Затем заметное смещение температуры перехода наблюдается для  $\beta$ -перехода (от  $T_\beta = 98^\circ\text{C}$  до  $T_\beta = 70^\circ\text{C}$  при  $v = 3 \text{ Гц}$ ). Для  $\gamma_s$ -перехода смещение температуры перехода происходит всего на 6 К, а для  $\pi_s$ -перехода влияние пластификатора вовсе отсутствует. Объясняется это тем, что молекула дибутилфталата по сравнению с эфирной группой очень громоздкая и по размерам сопоставима только с сегментом. Масштаб подвижности эфирной группы на порядок меньше размеров как сегмента, так и молекулы дибутилфталата.

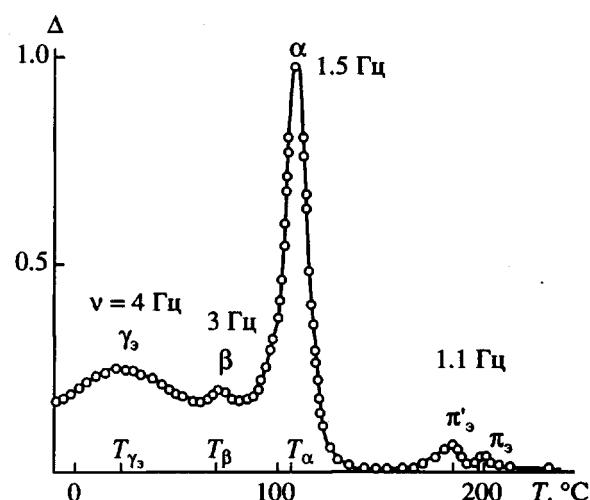


Рис. 4. Спектр внутреннего трения ПММА, пластифицированного дибутилфталатом (15 мас. %).

Несомненно, что диполь-дипольные физические узлы влияют на крупномасштабные релаксационные процессы, к которым относится  $\alpha$ -релаксация и сегментальная подвижность в полимерах. Дипольные звенья затрудняют подвижность сегментов, смешая  $T_c$  к высоким температурам. Так, с увеличением концентрации акрилонитрильных звеньев в бутадиен-нитрильных сополимерах  $T_c$  возрастает от  $T_c = -55^\circ\text{C}$  для СКБ до  $T_c = 72^\circ\text{C}$  для ПАН [1, 5]. На температуру  $T_c$  влияют как межмолекулярные взаимодействия между свободными CN-группами, так и диполь-дипольные физические узлы, которые выключают из сегментальной подвижности часть сегментов. Диполь-дипольные физические узлы достаточно прочные, поэтому не распадаются при  $T_c$ . Температура распада их ( $\pi_N$ -релаксация) равна  $T_{\pi_N} = 88^\circ\text{C}$  [1]. Поэтому размягчение ПАН происходит дважды при  $T_c$  и  $T_{\pi_N}$ . В связи с этим некоторые исследователи считают, что ПАН имеет две температуры стеклования, при которых модули упругости дают равнозначный спад.

В ПА-б (капроне)  $\alpha$ -релаксация не связана с присутствием растворенной воды, однако температура  $T_\alpha$  сильно зависит от содержания воды. При увеличении концентрации воды от 0 до 6 мас. %  $T_\alpha$  снижается на 80 К [1], что объясняется распадом поперечных сильных водородных связей между макромолекулами под действием молекул воды и переводом их в слабые водородные связи. Вода выступает как пластификатор.

Недавно в работе [14] для ряда полимеров, где основными межмолекулярными взаимодействиями, определяющими высокие значения температур стеклования, являются водородные связи, показано, что при их удалении методом комплексообразования  $T_c$  катастрофически снижается, так что полимер становится эластомером. При этом

гибкость цепей не изменяется, поэтому авторы работы [14] снижение  $T_c$  объясняют целиком снижением межмолекулярных взаимодействий. При обратном процессе обработки полимера – декомплексации прежние свойства полимера восстанавливаются. В алифатическом ПА наблюдается снижение  $T_c$  от 59 до  $-4^\circ\text{C}$ , т.е. на 63 К, что сравнимо с действием воды на ПА-б, где наблюдали снижение  $T_c$  на 80 К. Для ароматического ПА ( $T_c = 153^\circ\text{C}$ ) наблюдалось снижение температуры стеклования до  $10^\circ\text{C}$ . Для жесткоцепных полимеров поли-*n*-фениленбензобистиазола и двух лестничных полимеров с  $T_c = 500^\circ\text{C}$  имело место снижение температуры стеклования до 15 - 30°C.

В работе [15] установлено правило, что полимеры с симметричными полярными боковыми группами на диэлектрических спектрах дают низкотемпературный  $\beta$ -переход (ниже  $T_c$ ) со слабым пиком, тогда как полимеры с полярными асимметричными группами имеют большой  $\beta$ -пик, сравнимый по высоте с  $\alpha$ -пиком. Авторы этой работы  $\beta$ -пик относят к релаксации, связанной с вращением боковых групп около оси полимерной цепи. Показано, что в первой группе полимеров только малая доля дипольных моментов участвует в  $\beta$ -релаксации, а во второй группе полимеров дипольные моменты, участвующие и не участвующие в  $\beta$ -релаксации, распределены примерно поровну. Это значит, что в полимерах с симметричными боковыми группами число свободных боковых групп невелико, а основная часть групп связана так, как образуют диполь-дипольные физические узлы, влияющие на температуру стеклования. Поэтому в полярных полимерах на  $\alpha$ -релаксацию большое влияние оказывают симметричные боковые группы. Например, низкомолекулярные аналоги циклогексиларилата: циклогексилизобутилат с асимметричными группами имеет большой  $\beta$ -пик и

низкую  $T_c = -90^\circ\text{C}$ , а циклогексил-2,4-диметилглютарат с симметричными группами имеет малый  $\beta$ -пик и более высокую  $T = -67^\circ\text{C}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
2. Шишкун Н.И., Милагин М.Ф., Габарева А.Д. // Физика твердого тела. 1962. Т. 4. С. 2628; 1963. Т. 5. С. 3453; Механика полимеров. 1967. № 6. С. 1105; Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2249.
3. Сидорович А.В., Кувшинский Е.В. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 11. С. 1698.
4. Лайус Л.А., Кувшинский Е.В. // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. С. 3113.
5. Бартенев Г.М., Баглюк С.В., Тулинова В.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 821; 1990. Т. 32. № 7. С. 1436.
6. Бартенев Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 67.
7. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Е.Ю., Карадашова Н.Ю., Тулинова В.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1659.
8. Bartenev G.M., Lomovskoj V.A., Sinicina G.M. // Plaste und Kautschuk. 1992. B. 39. № 12. S. 405.
9. Бартенев Г.М., Шут Н.И., Баглюк С.В., Рупышев В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2294.
10. Уиттекер Э., Робинсон Г. Математическая обработка результатов наблюдений. Л.: Гос. технико-теорет. изд-во, 1933.
11. Бартенев Г.М., Акопян Л.А., Зобина М.В., Синицына Г.М., Данилов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 12. С. 1971.
12. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 40, 725.
13. Михайлов Г.П. // Успехи химии. 1955. Т. 24. № 7. С. 875.
14. Jenekhe S.A., Roberts M.F. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 18. P. 4981.
15. Diaz-Calleja R., Rinade E., San Roman J. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 2. P. 931.

## Effect of Dipole–Dipole Interactions on the Relaxation Properties of Polar Polymers

G. M. Bartenev\* and A. G. Barteneva\*\*

\* Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, Moscow, 117915 Russia

\*\* Institute of Corrosion, Baltiiskaya ul. 14, Moscow, 125190 Russia

**Abstract** – Linear polymers (PAN, PMMA, polychloroprene, PS, etc.) with polar side groups exhibit a system of side groups, which can be divided into two subsystems. One of these comprises free side groups participating in the process of  $\gamma$ -relaxation related to the rotational motion of the groups about the axis perpendicular to the polymeric chain. The other subsystem represents the side groups linked with local dipole-dipole bonds forming physical junctions of the molecular network. The latter polymers exhibit, in addition to the  $\gamma$ -relaxation, a  $\pi$ -type relaxation related to the destruction of the physical junctions. The activation energy for the  $\pi$ -relaxation depends on the dipole moment. The greater the dipole moment of the monomer unit, the higher is the activation energy. The extrapolation of the activation energy to the zero dipole moment yields the threshold activation energy  $U_0 = 53.5 \text{ kJ/mol}$ . The interaction of side groups in nonpolar polymers also leads to the formation of local physical junctions of the van der Waals type, and gives rise to the  $\mu$ -relaxation with an activation energy below the above threshold value. In a branched nonpolar PB with  $\text{CH}=\text{CH}_2$  side groups, the  $\mu_{PB}$ -relaxation has an activation energy of  $U_\mu = 51.5 \text{ kJ/mol}$ , which is close to the threshold.