ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1995, том 37, № 5, с. 914 - 919

УДК 541.64:539.199

РЕЛАКСАЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ АМОРФНОГО ПОЛИМЕРА: НОВЫЕ МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЙ И МЕТОДИЧЕСКИЙ ПОДХОДЫ

© 1995 г. **В. Н. Бовенко, В. М. Старцев**

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

Поступила в редакцию 14.05.94 г.

Предложен новый методологический подход к исследованию релаксационного процесса в аморфном полимере. На этом основании рекомендована методическая поправка к графоаналитическому способу определения предэкспоненты в законе Аррениуса–Больцмана для времени релаксации. Выявлена корреляционная связь между пространственными, временны́ми и энергетическими спектрами надмолекулярной организации полимера. Экспериментально обнаружен эффект взаимной компенсации величин предэкспоненты и энергий активации в базовом уравнении Аррениуса–Больцмана для времен релаксации в аморфном полиимиде.

ВВЕДЕНИЕ

Методология релаксационной спектрометрии (**РС**) полимеров базируется на предположении о дискретности их динамической структуры, образованной подсистемами кинетических структонов-релаксаторов, размерные масштабы которых занимают диапазон от групп атомов до уровня надмолекулярной организации [1 - 3]. Дискретность релаксационного процесса, выявляемая при изменении температуры или частоты и фиксируемая при воздействии на образец механических, электрических или магнитных полей, объясняется именно размерной иерархией релаксаторов, хотя прямых экспериментальных подтверждений ее связи с параметрами релаксационного процесса в литературе нет. Существующая методология рассматривает температуру стеклования T_g как температурный барьер, ниже которого могут "релаксировать" только элементы субмикро- и микроуровня, а элементы надсегментальной структуры – только выше T_g. Эта же температура условно разделяет релаксационные процессы на "быстрые" (до T_g) и "медленные" (выше T_g), хотя это справедливо только в смысле времени ожидания, а не длительности релаксационного процесса, которая всегда убывает по мере повышения температуры.

Метод РС опробован на большом количестве неорганических стекол, полимеров, эластомеров и композиций [1, 3 - 7] и продолжает широко использоваться. Рекомендованы критерии разделения соседних релаксационных переходов, и сложились правила их классификации. Она проводится по величинам предэкспоненты τ_i в уравнении Аррениуса–Больцмана для зависимости среднего характерного времени релаксации θ_i в дискретном спектре релаксационного процесса от температуры

$$\theta_i = \tau_i \exp U_i/k_Б T, \quad (1)$$

где T – абсолютная температура; $k_Б$ – постоянная Больцмана; U_i – энергия активации кинетической единицы; τ_i – среднее время преодоления кинетической единицей потенциального барьера, равного U_i; считается, что величина τ_i зависит от размера кинетической единицы, хотя в литературе нет надежных экспериментальных данных, подтверждающих эту связь.

Величины U_i и τ_i, согласно графоаналитическому методу [1], определяют соответственно по тангенсу угла наклона прямой

$$\lg\theta_i = \lg\tau_i + U_i/2.3k_Б T \quad (2)$$

в координатах $\lg\theta - 1/T$ и по отрезку, отсекаемому на оси ординат при экстраполяции прямой к $1/T \longrightarrow 0$. Последний прием обусловлен ошибочностью предположения о возможности пребывания ВМС в газообразном состоянии. Он повлек за собой такие значения величин предэкспоненты, которые породили концепцию о сегментно-групповом механизме релаксации как единственно возможном для полимеров в стеклообразном состоянии [2, 3, 7]. Следствием этого заблуждения стало отсутствие корреляций между пространственными, временны́ми и энергетическими спектрами полимера.

С физической точки зрения более реально предельное состояние полимеров отражают уравнения Фогеля–Фульчера–Таммана и Вильямса–Ландела–Ферри [8], в которых верхний предел температур ограничивается величинами T_g + 50 - 100°C.

Цель настоящей работы состоит в экспериментальной проверке сложившихся представлений и методик РС полимеров.

МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исходными предпосылками для пересмотра устоявшихся представлений и методик РС аморфных полимеров стали два фактора: 1) выявленное в работе [9] явление структурной самоорганизации полимера, заключающееся в формировании иерархии структурных уровней; оно обусловлено автоколебательным характером структурной релаксации в процессе отверждения и проявляется в полимодальности распределения элементов надмолекулярной организации по размерам; 2) ориентация на температуру деструкции T_d как предельную для любого полимера.

Сценарий формирования и развития иерархии структурных уровней в конденсированных системах, согласно работам [10, 11], может быть описан с помощью итерационного процесса. Его математическое выражение базируется на том, что характерные линейные масштабы l_k структурных изменений и связанные с ними длины цугов λ_k акустического излучения являются членами геометрической прогрессии

$$l_k = \langle a \rangle B_\lambda^k; \quad \lambda_k = \langle a \rangle B_\lambda^{k+1}; \quad k = 0, 1, 2..., \quad (3)$$

где k – номер структурного уровня; $\langle a \rangle$ – среднее минимальное межмолекулярное расстояние; $B_\lambda = \lambda_e/\langle a \rangle = 2, 6...$ – дискретно-волновой критерий (**ДВК**) микроразрушения; λ_e – наименьшая длина цуга волны акустического излучения, возникшего при разрыве или "переключении" межатомных связей.

В этом сценарии, получившем название дискретно-волновой модели перемешивания [11], величина ДВК совпадает с квадратом так называемого золотого числа [12]: $B_\lambda = z^2 = 2, 6...$

Идея об определяющей роли иерархии структурных уровней надмолекулярной организации полимера в формировании последовательности релаксационных переходов становится базовой в развиваемом методологическом подходе. Она согласуется с известным принципом температурно-временной (частотной) эквивалентности [1]. Только после реализации подвижности элементов надмолекулярной организации, которые не чувствительны к деталям движения составляющих их макромолекул, элементы последних и уровень их взаимодействия будут давать вклад в релаксационный процесс. Но для этого потребуются высокие температуры.

С учетом пункта 2 (см. выше) средние времена релаксации θ_i следует рассчитывать по модифицированному уравнению Фогеля–Фульчера–Таммана

$$\theta_i = \tau_i \exp(U_i/k_Б)(1/T - 1/T_d), \quad (4)$$

в котором все члены в принципе являются функцией линейного масштаба l_i структурных изменений. Если записать уравнение (4) в логарифмическом виде

$$\lg\theta_i = \lg\tau_i + (U_i/2.3k_Б)(1/T - 1/T_d) \quad (5)$$

и сравнить его с выражением (2), то станет очевидным, что способы определения величин U_i и τ_i сохраняются стандартными [1], но экстраполяцию прямых для определения величин предэкспоненты следует ограничить осью ординат, проходящей через точку $1/T_d$ на оси абсцисс. Это принципиально новый методический момент, учитывающий реальное предельное состояние любого полимера.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования служила пленка аморфного ПИ толщиной ~60 мкм, полученная путем ступенчатой температурно-временной циклизации полиамидокислоты (**ПАК**), синтезированной из диангидрида бензофенонтетракарбоновой кислоты и диаминодифенилового эфира.

Образцы для эксперимента готовили следующим образом. 10%-ный раствор ПАК в ДМФА наносили поливом на стеклянную подложку, обтянутую алюминиевой фольгой, и сушили в течение 1 сут для удаления основной массы растворителя. Затем проводили термическую циклизацию пленок ПАК при ступенчатом повышении температуры: 353, 403, 448, 473 и 503 K. После завершения процесса циклизации фольгу отслаивали от пленки, из которой при помощи шаблона готовили образцы со следующими размерами рабочей части: ширина 5 мм, длина 40 мм.

Для выявления количества и температур T_i релаксационных переходов использовали динамический метод внутреннего трения [1]. Строили температурные зависимости логарифмического декремента затухания $\Delta = \pi \mathrm{tg}\,\delta$ ($\mathrm{tg}\,\delta$ – тангенс угла механических потерь) вынужденных колебаний на частоте 2.0 ± 0.1 Гц. Пленочные образцы нагревали от комнатной температуры до 523 K со скоростью 2.5 град/мин. Измерение внутреннего трения проводили через каждые 4 K.

Для выявления временны́х (τ_i, θ_i) и энергетических (U_i) дискретных спектров ПИ-пленки использовали квазистатический метод релаксации напряжений [1]. Снимали длительные изотермы релаксации модуля упругости $E = f(\lg t)$ в интервале 293 - 523 K через каждые 10 K. При этом пленочный образец сначала нагревали до заданной температуры, а затем растягивали на 3%. Согласно принципу температурно-временной эквивалентности,

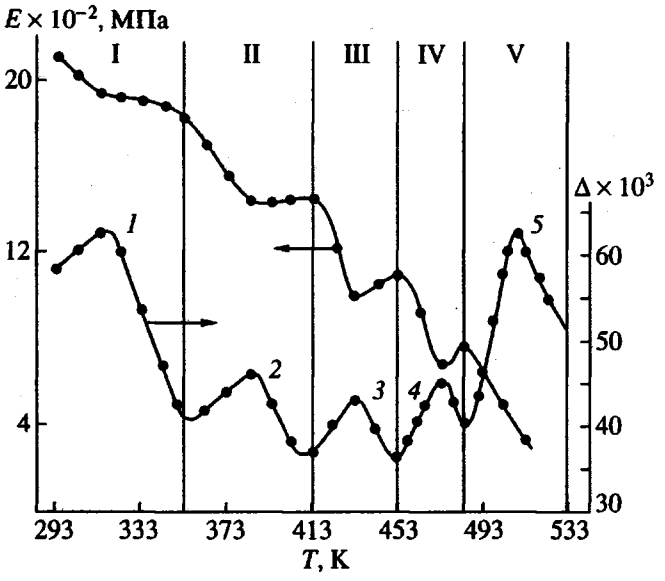

Рис. 1. Влияние температуры испытаний на величины логарифмического декремента затухания вынужденных колебаний Δ и релаксирующего модуля E циклизованной ПИ-пленки. Цифры у кривой соответствуют номерам релаксационных переходов.

кривые релаксирующего модуля, полученные при разных температурах, могут быть совмещены горизонтальным переносом вдоль оси времени [1]. Этот прием позволяет из семейства изотерм построить обобщенную зависимость $\lg\theta = f(1/T)$ в виде набора прямых (если имеется несколько релаксационных переходов). По тангенсу угла наклона прямых определяли дискретный энергетический спектр релаксационных переходов U_i. Экстраполяцией прямых на ось ординат, проходящую через точку $10^3/T_d$, выявляли дискретный спектр τ_i. Погрешность при определении величин U_i и τ_i не превышала 10%. Расчет дискретных времен релаксации θ_i проводили по формуле (4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано изменение логарифмического декремента затухания Δ и релаксирующего модуля E ПИ-пленок при повышении температуры испытаний. Обнаружено пять релаксационных переходов, температуры T_i которых приведены в таблице. Кривую $E(T)$ можно разбить на пять температурных участков (I - V), в пределах которых наблюдали излом кривой. Температуры, соответствующие изломам, совпадали с T_i. При температуре T_4 происходит размягчение данного ПИ; при более высоких температурах возможна ориентационная вытяжка полимера в механических полях.

На рис. 2 в полулогарифмических координатах представлены результаты анализа длительных изотерм релаксации модуля, также свидетельствующие о наличии у ПИ в пределах указанного температурного диапазона пяти релаксационных переходов. Величины энергий активации $U_1 \ldots U_5$ и предэкспонент $\tau_1 \ldots \tau_5$ приведены в таблице. На рисунке и в таблице для сравнения показаны величины $B_1 \ldots B_5$, полученные при экстраполяции прямых на ось ординат, проходящую через точку $10^3/T \longrightarrow 0$.

Обратимся к данным таблицы по величинам предэкспонент τ_i и B_i, которые, согласно работам [1, 3, 7], косвенно характеризуют размер релаксаторов. Отметим, что в достаточно узком интервале температур испытаний (293 - 523 K) в пределах которого ПИ оставался в стеклообразном состоянии, диапазон величин $\lg B_i$ составлял 16 порядков. Предлагаемая методика резко сократила диапазон величин $\lg\tau_i$ до пяти порядков. При этом для каждого релаксационного перехода $\lg\tau_i$ в 2 - 3 раза выше соответствующих величин $\lg B_i$. Следовательно, экстраполяция прямых к оси $1/T_d$ как бы "увеличивает" размер кинетических единиц при тех же энергиях активации. Действительно, характерный для величин τ_i диапазон значений от 10^{-8} до 10^{-3} с наблюдали и для B_i [1, 7]. Но это было связано с протеканием λ-процессов распада физических узлов в виде кластеров, ассоциатов, микроблоков полимера при температурах выше T_g, т.е. в высокоэластическом состоянии.

Но экспериментальные данные по величинам $\lg\tau_i$ получены для стеклообразного полимера. Поэтому с учетом развиваемой новой методологии предположили, что наблюдаемые релаксационные переходы обусловлены последовательным

Средние величины параметров релаксационного процесса

Релаксационный переход, i	$-\lg B_i$, с	$-\lg\tau_i$, с	U_i, кДж/моль	T_i, K	θ_i, с	l_i, нм
1	5.3	2.6	37	318	5.8	500
2	8.2	3.8	64	383	3.2	192
3	11.3	5.1	103	433	1.9	73
4	16.2	6.3	160	475	1.2	28
5	21.2	7.6	250	510	1.0	11

с повышением температуры включением в релаксационный процесс элементов иерархии надмолекулярной организации. За подтверждением обратимся к данным рис. 3, на котором показано распределение по размерам элементов структуры полностью циклизованной ПИ-пленки. Это распределение выявляли с помощью метода хорд [13], анализируя электронные микрофотографии поверхности пленки со стороны воздуха, подвергнутой травлению в плазме высокочастотного кислородного разряда. Погрешность в определении размеров элементов не превышала 10% при объеме выборки 500 частиц. Как видно, имеет место полимодальное распределение в интервале от 8 до 600 нм с пятью максимумами, соответствующими наиболее вероятным размерам l_i (они занесены в таблицу). При этом отношение соседних наиболее вероятных размеров по мере их уменьшения остается постоянным и в среднем равным величине ДВК, т.е. $l_i/l_{i+1} = B_\lambda = 2.6 \pm 0.3$. Это подтверждает выявленную в работе [9] дискретно-волновую природу структуры полиимида, обусловленную автоколебательным характером структурной релаксации. Совпадение числа максимумов на кривой распределения с числом релаксационных переходов, а также величины предэкспоненты τ_i позволяют заключить: именно элементы структуры полимера последовательно (и кооперативно) от больших к маленьким включаются в релаксационный процесс по мере повышения температуры, обеспечивая надмолекулярную структурную релаксацию.

Располагая данными по размерам элементов l_i и $\lg\tau_i$ (таблица), мы попытались выявить существенную между ними корреляционную связь. На рис. 4 в логарифмических координатах впервые показана связь между пространственными и временны́ми спектрами надмолекулярной организации аморфного полимера. Все экспериментальные точки легли на прямую. Ее экстраполяция к стандартной величине $\lg\tau_0 = -13$ с позволила выявить минимальный размер кинетической единицы $l_0 = \langle a \rangle = 2.0 \pm 0.1$ Å. Обнаруженная линейная зависимость с тангенсом угла наклона, равным трем, универсальна в диапазоне масштабов структурных уровней от единиц ангстрем до десятков микрон и ставит под сомнение корректность имеющихся в литературе данных по величинам $\lg B_i$ в пределах 10^{-16} ... 10^{-21} с [7] для сегментов и групп атомов. Данные рис. 4 позволили установить аналитическую связь между пространственными (структурными) и временны́ми спектрами надмолекулярной организации ПИ в следующем виде:

$$\tau_i = l_i^3/v_a, \quad v_a = \langle a \rangle^2 c, \qquad 3/c^3 = 1/c_\parallel^3 + 2/c_\perp^3, \tag{6}$$

где $c_\parallel$ и $c_\perp$ – средние значения соответственно продольной и поперечной составляющих скорости звука в материале.

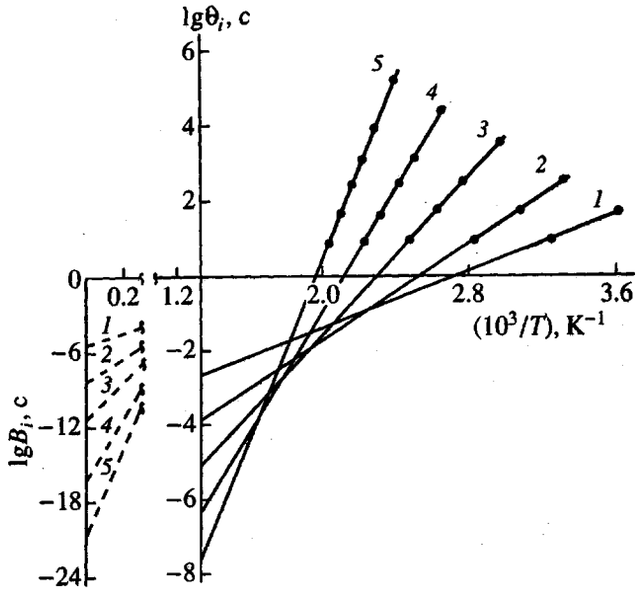

Рис. 2. Зависимость логарифма времен релаксации от обратной величины абсолютной температуры для циклизованной ПИ-пленки. Номера прямых соответствуют номерам релаксационных переходов.

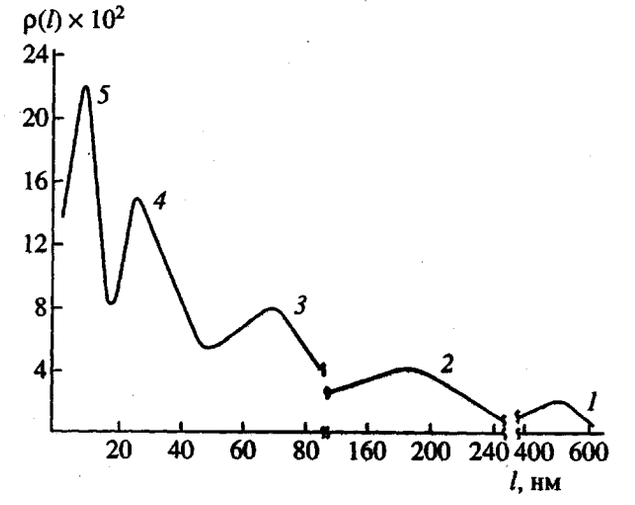

Рис. 3. Кривая распределения по размерам l элементов надмолекулярной организации циклизованной ПИ-пленки. Цифры у кривой соответствуют номерам релаксационных переходов.

Параметру v_a можно придать физический смысл средней объемной скорости среды, локализованной вблизи флуктуации межмолекулярного размера. Тогда, полагая $\langle a \rangle = l_0 = 2 \times 10^{-10}$ м и $c = 10^3$ м/с, получаем $v_a = 4 \times 10^{-17}$ м^3/с. Эта цифра согласуется с величиной $\lg(1/v_a) = 16.5$,

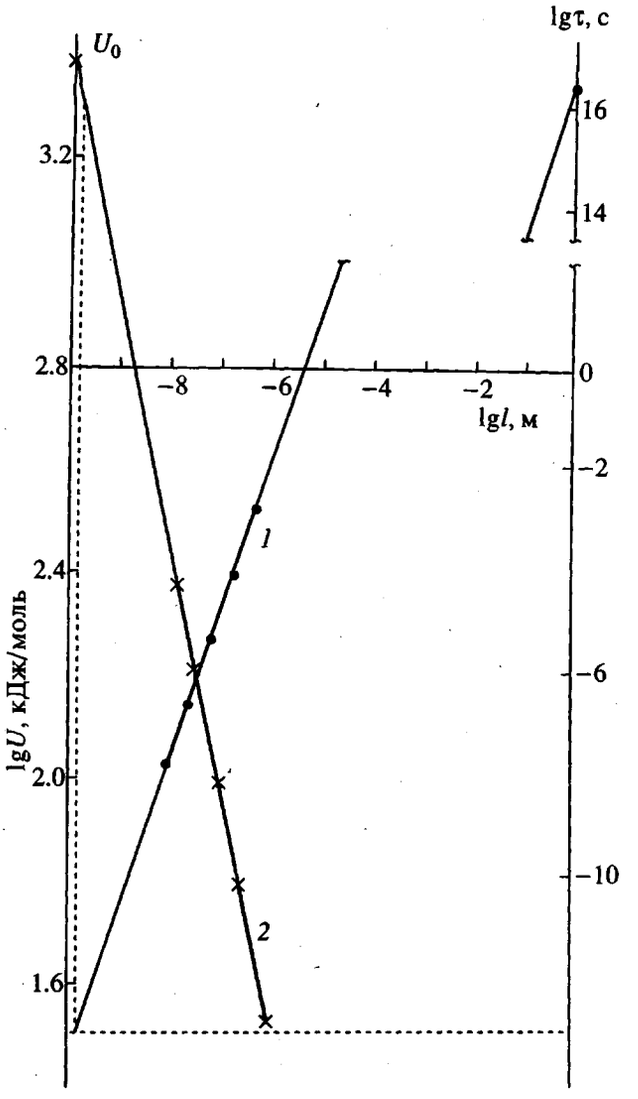

Рис. 4. Логарифмические зависимости величин предэкспоненты (*1*) и энергий активации (*2*) в уравнении Аррениуса–Больцмана от размера l кинетических единиц.

выявленной графически при экстраполяции прямой *1* на рис. 4 на ось ординат lgτ.

Вернемся к данным таблицы по величинам энергий активации U_i. Оказалось, что их отношение для соседних релаксационных переходов сохраняется постоянным и равным в среднем корню квадратному из величины ДВК B_λ и, следовательно, корню квадратному из обратного отношения линейных размеров l соответствующих кинетических единиц, т.е. $U_{i+1}/U_i = \sqrt{B_\lambda} = \sqrt{l_i/l_{i+1}} = 1.61 \pm 0.15 = z$. Тогда аналитическая связь между пространственными (структурными) и энергетическими спектрами принимает вид

$$U_i = \beta_a/\sqrt{l_i} \qquad (7)$$

(константа $\beta_a = 20 \pm 1$ Дж м$^{0.5}$/моль). Зависимость (7) графически изображена на рис. 4 (прямая *2*). Экстраполяция прямой к минимальному размеру кинетической единицы $\langle a \rangle = l_0 = 2$ Å позволяет определить величину $U_0 = 1680$ кДж/моль, связанную по смыслу с T_d.

Объединяя формулы (6) и (7), можно записать следующее выражение для расчета дискретных значений времен релаксации:

$$\theta_i = \theta(l_i, T_i) = \\ = l_i^3/v_a \exp(\beta_a/k_Б\sqrt{l_i})\,(1/T_i - 1/T_d). \qquad (8)$$

Средние величины характерных времен релаксации θ_i, рассчитанных по формулам (4) и (8), обобщены в таблице.

Из представленных на рис. 4 экспериментальных данных следует, что по мере уменьшения размера кинетических единиц величины U_i и τ_i изменялись антибатно и, согласно формуле (8), по разным законам. Их взаимная компенсация приводит к тому, что для пяти обсуждаемых релаксационных переходов среднее время релаксации изменяется только в 7 - 8 раз, а не на порядки. Обнаруженная в работе закономерность не учитывается, как правило, в физике полимеров, в частности в релаксационной спектрометрии.

ВЫВОДЫ

Предложен новый методологический подход к исследованию релаксационных свойств аморфного полимера, базирующийся на дискретно-волновой природе его надмолекулярной организации и ее определяющей роли в формировании дискретных временны́х и энергетических спектров.

Рекомендована методическая поправка в общепринятый способ определения величины предэкспоненты в базовом уравнении Аррениуса–Больцмана для времен релаксации, учитывающая реальное предельное состояние полимера, ограниченное температурой его деструкции.

Предложены новые аналитические выражения, отражающие корреляционные связи между пространственными, временны́ми и энергетическими спектрами надмолекулярной организации полимера.

Выявлены новые константы v_a и β_a, с помощью которых при известных из эксперимента величинах l_i и T_i можно рассчитать дискретные величины средних характерных времен релаксации для аморфных полиимидов.

Экспериментально подтвержден эффект взаимной компенсации членов уравнения Аррениуса–Больцмана для времен релаксации, проявляющийся в том, что по мере повышения температуры вплоть до температуры деструкции

величина предэкспоненты уменьшается пропорционально кубу, а энергия активации увеличивается обратно пропорционально корню квадратному из среднего характерного линейного размера кинетической единицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бартенев Г.М.* // Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
2. *Бартенев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
3. *Бартенев Г.М., Бартенева А.Г.* Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
4. *Сандитов Д.С., Бартенев Г.М.* Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982.
5. *Аскадский А.А., Худошев И.Ф.* // Итоги науки и техники: химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 18. М.: ВИНИТИ, 1983. С. 152.
6. *Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А.* Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
7. *Бартенев Г.М., Сандитов Д.С.* Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986.
8. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
9. *Бовенко В.Н., Старцев В.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 6. С. 1004.
10. *Бовенко В.Н.* // Прогноз землетрясений. 1983. № 4. С. 70.
11. *Бовенко В.Н., Горобец Л.Ж.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 5. С. 1095.
12. *Бовенко В.Н.* // Тез. докл. II Всесоюз. симпоз. "Синергетика. Новые технологии и свойства металлических материалов". Ч. 1. М., 1991. С. 57.
13. *Салтыков С.А.* Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976.

Relaxation Spectrometry of Amorphous Polymers: A New Methodology and a New Method

V. N. Bovenko and V. M. Startsev

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

Abstract – A new methodological approach is proposed for studying the relaxation process in an amorphous polymer. On this basis, a correction is suggested in the graphical–analytical method of determination of the preexponential factor in the Arrhenius–Boltzmann law for the relaxation time. A correlation is found between the spatial, temporal, and energy spectra of the supermolecular organization of a polymer. The effect of mutual compensation of the preexponential factors and activation energies is experimentally established for the basic Arrhenius–Boltzmann equation describing the relaxation time in an amorphous polyimide.