

УДК 541.64:539.199.546.23

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИМЕРНОМ СЕЛЕНЕ

© 1995 г. Г. М. Бартенев

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

Поступила в редакцию 30.06.94 г.

Показано, что в полимерном селене наблюдается четыре релаксационных процесса. Из них три физических процесса релаксации ϑ , β и α связаны с различными формами вращательной подвижности связей Se-Se: субмикромасштабной в пределах дна основной потенциальной ямы (криогенный ϑ -переход); микромасштабной, связанной с вращением связи Se-Se вокруг оси полимерной цепи (β -переход), и макромасштабной, связанной с сегментальной подвижностью полимерных цепей и переходом селена из стеклообразного в жидкое состояние (α -переход). Четвертый – химический процесс релаксации связан с термическим распадом химических связей Se-Se в полимерных цепях (высокотемпературный δ_{Se} -переход). Рассмотрена природа и механизмы этих процессов и сделан вывод, что в любом линейном полимере число релаксационных переходов не может быть меньше четырех.

Полимерный селен – линейный неорганический полимер с простой структурой макромолекул в виде цепочек, построенных из атомов селена с ковалентными связями (рис. 1). Несмотря на то, что аморфный полимерный селен (*a*-Se) является простейшим линейным полимером, в котором реализуется минимальное число релаксационных процессов, характерных для полимерного состояния вещества, в настоящее время обобщающие данные о релаксационных процессах в этом материале отсутствуют.

Среди возможных релаксационных процессов у полимерного селена четко выявлено два: α -релаксация, обусловленная процессом стеклования, и ϑ -релаксация, связанная с субмелкомасштабной подвижностью связей Se-Se в пределах потенциальной ямы. Процесс β -релаксации остается под сомнением, хотя очевидно, что без мелкомасштабной подвижности, относящейся к вращению связей Se-Se под валентным углом α_v , невозможна сегментальная подвижность и, следовательно, появление α -релаксации. Остается под вопросом и существование химического процесса релаксации δ_{Se} , связанного с распадом валентных связей Se-Se при высоких температурах.

α-Релаксация

Температура стеклования полимера T_c , измеренная тепловыми методами (дилатометрическим, калориметрическим) при скорости нагревания $w = 2$ град/мин считается стандартной. Разные авторы [1 - 6] дают значения T_c от 31 до 34°C, а в качестве наиболее вероятного значения может быть принята $T_c = 32$ °C. Процесс стеклования *a*-Se изучался как теплофизическими (структур-

ная релаксация), так и динамическими методами (механическая релаксация). В первом случае температура стеклования зависит от скорости нагревания w (или охлаждения q), а во втором температура α -перехода T_α зависит от частоты. При частоте $v = v^*$, эквивалентной $w = 2$ град/мин, температура T_α совпадает с T_c . Взаимосвязь между эквивалентной частотой v и скоростью нагревания при различных w известна [7]: $v = C_i w / 2\pi C_0$, где C_i – безразмерная константа, определяющая положение максимума механических потерь и температуру перехода T_α при разных частотах ($2\pi v t_\alpha = C_i$, где t_α – время α -релаксации при $T = T_\alpha$), а константа C_0 с размерностью температуры определяет температуру стеклования, зависящую от скорости нагревания стекла из соотношения $w t_\alpha = C_0$, где согласно теории Волькенштейна-Птицына $C_0 = k T_\alpha^2 / U_\alpha$ (U_α – энергия активации). Для селена $C_0 = 9.6$ К, а для α -релаксации линейных полимеров известно, что $C_i = 10$ [7]. Поэтому, если считать $w = 2$ град/мин стандартной скоростью нагревания при измерении температуры

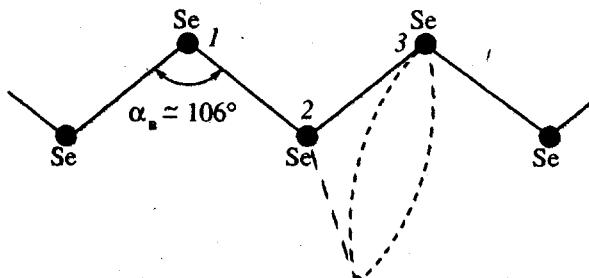


Рис. 1. Структура полимерной цепи аморфного селена.

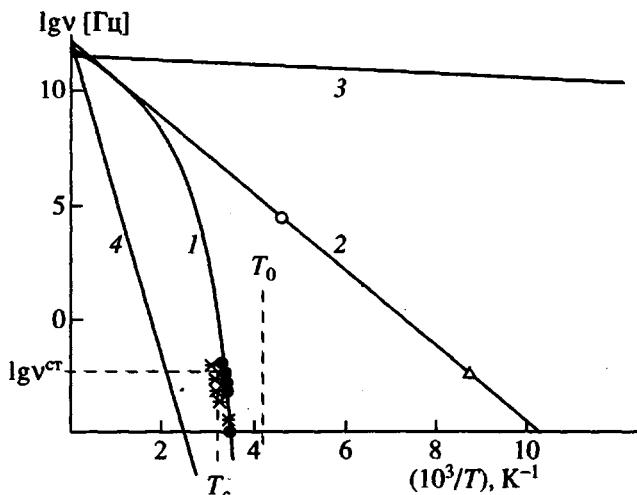


Рис. 2. Температурно-частотная диаграмма релаксационных переходов в полимерном аморфном селене: 1 – α -релаксация (стеклование), 2 – β -релаксация, 3 – криогенный ϑ -релаксационный переход, 4 – δ_{Se} -релаксация, связанная с распадом валентных связей Se–Se (химическая релаксация).

стеклования, то $v^{\text{ct}} = 5.3 \times 10^{-3}$ Гц. Для механической релаксации соответствующее стандартное время релаксации $\tau_{\alpha} = 3 \times 10^2$ с [7] и эквивалентная ей частота $v^{\text{ct}} = C_i / 2\pi\tau_{\alpha} = 5.2 \times 10^{-3}$ Гц. Из этих численно близких величин для определенности возьмем последнюю.

Известно, что α -релаксация характеризуется энергией активации U_{α} , зависящей от температуры. Рассчитаем ее для стандартной температуры стеклования T_c несколькими способами. Во-первых, по уравнению релаксационной спектрометрии для механической релаксации [7]

$$U_{\alpha} = 2.3kT_c \lg[C_i / 2\pi v^{\text{ct}} B_{\alpha}], \quad (1)$$

где $C_i = 10$, $v^{\text{ct}} = 5.2 \times 10^{-3}$ Гц и B_{α} – предэкспоненциальный коэффициент в уравнении Больцмана–Арениуса для времени релаксации $\tau_{\alpha} = B_{\alpha} \exp[U_{\alpha}/kT]$. Для гибкоцепных полимеров, в частности для одного из простейших по структуре полимерной цепи – ПЭ $B_{\alpha} = 5 \times 10^{-12}$ с ($\pm 20\%$). В указанных пределах изменения B_{α} приведенное значение характерно для гибкоцепных полимеров и более сложного строения. Так как селен относится к гибкоцепным полимерам, в дальнейшем будем считать это значение B_{α} верным и для a -Se. Расчет U_{α} по уравнению (1) дает при T_c значение $U_{\alpha} = 81$ кДж/моль.

Во-вторых, по уравнению, полученному для описания процесса структурной релаксации [7]

$$U_{\alpha} = 2.3kT_c \lg[C_0 / wB_{\alpha}], \quad (2)$$

которое для $w = 2$ град/мин и $C_0 = 9.6$ К дает 80.5 кДж/моль. Далее из соотношения Бартенева–Сандитова [8] $U_{\alpha} = 0.265T_c = 81$ кДж/моль.

По Джалилову [6] для селена константы известного уравнения Вильямса–Ландела–Ферри $C_1 = 14.1$ и $C_2 = 63.5$ К, при помощи которых можно найти значения констант уравнения Фогеля–Фульчера–Таммана

$$U_{\alpha} = U_{\infty} / [1 - (T_0/T)], \quad (3)$$

где $U_{\infty} = 2.3kC_1C_2 = 17$ кДж/моль и $T_0 = T_c - C_2 = 241$ К. Тогда из уравнения (3) при $T = T_c$ получим $U_{\alpha} = 81$ кДж/моль при $T_c = 305$ К.

Следует отметить, что значения $U_{\alpha} = 105$ кДж/моль из работы [5], а особенно $U_{\alpha} = 240 - 260$ кДж/моль из работы [2] и $U_{\alpha} = 133 \pm 12$ кДж/моль [9] нереалистичны. Действительно, они получены из температурной зависимости релаксационных характеристик по наклону каждого линейного участка, что недостоверно. Близкое значение к нашим данным получено Джалиловым [6] из зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения ($U_{\alpha} = 87$ кДж/моль при $T_c = 32^{\circ}\text{C}$).

Экспериментальные данные работ [1, 2, 6, 9, 10] по α -релаксации селена приведены на рис. 2 (кривая 1). В случае структурной релаксации (теплофизические методы) скорость нагревания w (и охлаждения q) пересчитана на эквивалентную частоту. Кривая 1 соответствует уравнению

$$\lg v = \lg v_0 - U_{\alpha}(T)/2.3kT, \quad (4)$$

выражающему температурно-частотную зависимость процесса α -релаксации, где v_0 -частота активации, равная $C_i / 2\pi B_{\alpha} = 3.2 \times 10^{11}$ Гц ($\lg v_0 = 11.5$), а $U_{\alpha}(T)$ рассчитывается по уравнению (3). После подстановки в уравнение (4) получим

$$\lg v = \lg v_0 - (U_{\infty}/2.3k)/(T - T_0) \quad (5)$$

Кривая 1 на рис. 2 соответствует этому уравнению. Сводные данные по α -релаксации селена приведены в таблице.

В работе [3] авторы изучали температурные зависимости скоростей продольных и поперечных ультразвуковых волн в селене ниже и выше температуры T_c , а также температурную зависимость дебаевской температуры Θ_D , измеренной по данным некогерентного неупругого рассеяния нейтронов. Эти зависимости состоят из двух линейных участков с точкой излома, соответствующей T_c и не зависящей от частоты. Но последнее не означает, что T_c не является релаксационной характеристикой. Эта температура при применении теплофизических методов зависит от скорости повышения температуры w , но в указанных опытах $w = \text{const}$. Подробно этот эффект рассмотрен в работе [7].

Релаксационные переходы в аморфном полимерном селене ($T_c = 32^\circ\text{C}$)

Релаксационный переход	$T_i, \text{К}$ ($\nu = 1 \text{ Гц}$)	$T_i, \text{К}$ ($w = 2 \text{ град/мин}$)	$B_i, \text{с}$ ($\pm 20\%$)	$U_i, \text{кДж/моль}$	$v_0, \text{Гц}$	$\lg v_0$	$C_0, \text{К}$	C_i
ϑ	7.7	6.6	4.0×10^{-13}	1.70	4×10^{11}	11.6	0.24	1
β	136	111 (-162°C)	1.6×10^{-13}	31	1×10^{12}	12.0	3.2	1
α	313	305 ($T_c = 32^\circ\text{C}$)	5×10^{-12}	81 (при T_c)	3.2×10^{11}	11.5	9.5	10
δ_{Se}	580	452 (179°C)	1.3×10^{-13}	134	1.2×10^{12}	12.1	15.5	1

β -Релаксация

Некоторые исследователи не обнаруживают у $a\text{-Se}$ β -релаксацию, обычно предшествующую α -релаксации. Однако сегментальная подвижность цепей и процесс перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние невозможен без перехода отдельных связей Se-Se от вращательно-колебательных к вращательным движениям вокруг оси полимерной цепи, реализующим конформационные переходы и гибкость цепи.

В линейных полимерах это условие реализуется в виде мелкомасштабной β -релаксации при температуре T_β , лежащей ниже T_α ; при этом в области более низких температур возможна флюктуационная локальная вращательная подвижность отдельных валентных связей, практически не взаимодействующих друг с другом. Поэтому процесс β -релаксации не является кооперативным. Только с дальнейшим увеличением температуры при T_α число флюктуирующих валентных связей возрастает настолько, что взаимодействие становится существенным, а цепи приобретают сегментальную подвижность; тогда реализуется процесс α -релаксации, имеющий кооперативный характер.

На рис. 3 приведены данные [1] для $a\text{-Se}$ по высокочастотной механической релаксации (спектр внутреннего трения при $\nu = 3.5 \times 10^4 \text{ Гц}$). Основное внимание в цитируемой работе было обращено на криогенный ϑ -релаксационный переход. Поэтому авторами [1] была применена высокочастотная техника (до 10^8 Гц). При наиболее низкой частоте (рис. 3) вблизи α -пика заметно плечо, из которого после вычета левого крыла α -пика выявляется слабый максимум, обозначенный нами как β -пик ($T_\beta = 220 \text{ К}$). Соответствующая точка нанесена на температурно-частотную диаграмму (рис. 2). Вторая точка при эквивалентной частоте $\nu = 5 \times 10^{-3} \text{ Гц}$ взята из работы [9] из кривых высыпчивания (метод РТЛ).

Прямая 2 (рис. 2) относится к β -релаксации. С увеличением частоты температура β -перехода T_β приближается к температуре T_α и при частоте 10^9 Гц оба релаксационных перехода совмещаются. Вот почему в работе [1] при частотах $10^5 - 10^8 \text{ Гц}$ β -максимум трудно выделить.

Прямая 2 (рис. 2) соответствует уравнению $\lg v = \lg v_0 - U_i / 2.3kT$, где $v_0 = 1 \times 10^{12} \text{ Гц}$, а $U_\beta = 31 \text{ кДж/моль}$ – энергия активации процесса. Из соотношения $B_i = C_i / 2\pi v_0$, где $C_i = 1$ (для мелкомасштабных процессов релаксации), получим $B_i = 1.6 \times 10^{-13} \text{ с}$. Если сравнить этот результат с данными для ПЭ, у которого β -релаксация связана с вращением CH_2 -групп [7], то оказывается, что у ПЭ также с простейшей цепью $B_i = 1.6 \times 10^{-13} \text{ с}$ ($\pm 20\%$) и $U_\beta = 30 \text{ кДж/моль}$. Но отличие структуры полимерного селена от ПЭ заключается в том, что атомы углерода в полимерной цепи ПЭ соединены не только между собой, как атомы селена, но и с двумя боковыми атомами водорода. Энергия активации вращения связей C–C в ПЭ состоит из внутримолекулярного взаимодействия между соседними группами и межмолекулярного,

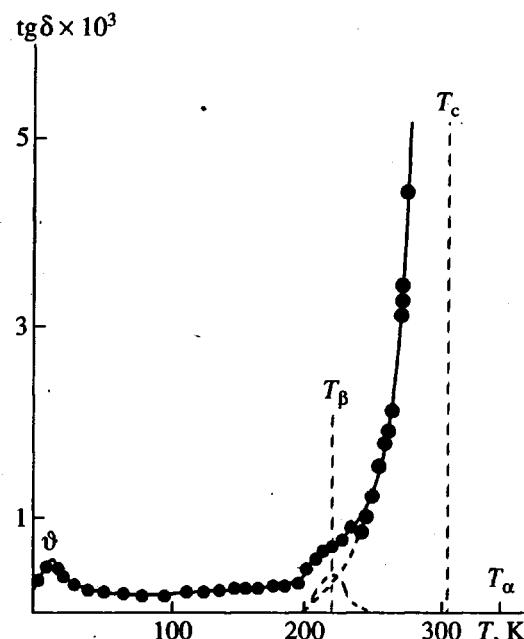


Рис. 3. Спектр внутреннего трения полимерного селена при частоте $\nu = 3.5 \times 10^4 \text{ Гц}$ по данным [1]. Интерпретация β -релаксационного перехода при $T_\beta = 220 \text{ К}$ наша. Температура криогенного ϑ -перехода $T_\vartheta = 13 \text{ К}$, $T_c = 305 \text{ К}$ – стандартная температура стеклования, $T_\alpha = 365 \text{ К}$ – температура α -максимума при частоте эксперимента $3.5 \times 10^4 \text{ Гц}$.

связанного с взаимодействием соседних цепей. В полимерном селене боковых атомов нет, поэтому энергия активации связана главным образом с межмолекулярными взаимодействиями, хотя более слабые внутримолекулярные взаимодействия (силы отталкивания) возникают при сближении атомов 1 и 3 (рис. 1) при вращении связи Se—Se по валентному конусу. Из этого следует, что практическое совпадение значений энергий активации β -релаксации ПЭ и полимерного селена скорее всего случайность.

ϑ -Релаксация

Соответствующий криогенный релаксационный переход в работе [1] отчетливо наблюдается в области больших частот на спектрах внутреннего трения (рис. 3). На рис. 4 приведены данные, ложащиеся в координатах $\lg v - 1/T$ на прямую. Соответствующие значения равны $U_\vartheta = 1.7 \text{ кДж/моль}$ и $B_i = 4 \times 10^{-13} \text{ с}$. При частоте $v = 35 \text{ кГц}$ температура перехода $T_\vartheta = 13 \text{ К}$.

Криогенные релаксационные переходы известны для ряда органических полимеров и трактуются как субмелкомасштабные релаксационные процессы, связанные с переходом валентной связи в основной потенциальной яме через мелкие барьеры. Естественно, что процесс ϑ -релаксации должен предшествовать β -релаксации, при которой связь Se—Se будет иметь достаточно большую колебательно-крутильную энергию, чтобы преодолеть основной потенциальный барьер с $U_\beta = 31 \text{ кДж/моль}$.

δ_{Se} -Релаксация

В линейных полимерах при высоких температурах наблюдаются химические процессы релаксации, связанные с распадом C—C и других хими-

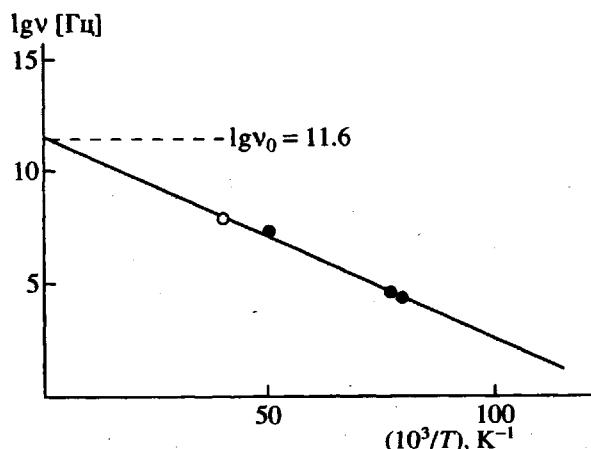


Рис. 4. Частотно-температурная зависимость ϑ -релаксационного перехода по данным [1].

ческих связей в цепях главной валентности, т.е. с термодеструкцией полимеров.

В работах [11, 12] показано, что так называемая нулевая энергия активации процесса разрушения полимера U_0 (при напряжении растяжения $\sigma \rightarrow 0$) совпадает с энергией активации термической деструкции химических связей E_D . Также показано [7, 12], что U_0 совпадает с энергией активации химического процесса релаксации δ_{Se} карбоцепных полимеров, если процесс релаксации является линейным (при малых нагрузках). Химическую релаксацию полимерного селена не исследовали, но ее можно прогнозировать, если известны энергии активации U_0 или E_D .

По данным Абасова [13], для селена $U_0 = 134 \text{ кДж/моль}$. Это значение, следовательно, можно принять и для энергии активации химической релаксации U_i .

Для расчета температурно-частотной зависимости δ_{Se} -релаксации по уравнению $\lg v = \lg v_0 - U_i/2.3kT$ необходимо знать частоту активации $v_0 = C_i/2\pi B_i$. Здесь $C_i = 1$, так как химический процесс релаксации связан с распадом химических связей и является мелкомасштабным, как и β -процесс релаксации. Необходимо также знать коэффициент B_i для δ_{Se} -релаксации.

По физическому смыслу (по Я.И. Френкелю) коэффициент B_i в уравнении Больцмана–Аррениуса с размерностью времени представляет собой время одной попытки для кинетической единицы (атома Se) перейти через потенциальный барьер (численно равный энергии активации), т.е. перейти из связанного состояния (химическая связь) в состояние, образующееся в результате деструкции. Время одной попытки примерно равно периоду Θ_i валентных колебаний атомов Se. Следовательно, если известен Θ_i , то известен и коэффициент B_i . Период валентных колебаний измерен методами колебательной спектроскопии, и по данным [5] он равен $\Theta_i = 1.3 \times 10^{-13} \text{ с}$, поэтому можно считать, что $B_i = 1.3 \times 10^{-13} \text{ с}$.

Температурно-частотная зависимость δ_{Se} -процесса приведена на рис. 2 (прямая 4). По этой зависимости можно прогнозировать температуру деструкции селена. Так, при скорости нагревания $w = 2 \text{ град/мин}$ температура химического распада $T_i = 180^\circ\text{C}$.

В полимерах [12] их долговечность обычно определяют слабые химические связи в полимерных цепях. Они же определяют и скорость химических процессов релаксации. Для ковалентных связей C—C наибольшая прочность химических связей соответствует величине, большей чем 300 кДж/моль. Наблюдаемый для полимерного селена низший уровень прочности для слабых связей соответствует 134 кДж/моль, что характерно и для карбоцепных полимеров. По данным Котрелла [14], прочность связи Se—Se соответствует 172 кДж/моль,

и это близко к величине 134 кДж/моль (по Абасову) [13]. Джимблетт [15] приводит для Se—Se большее значение (220 кДж/моль), что, возможно, соответствует более высокому уровню прочности связи Se—Se.

Таким образом, можно считать достаточно обоснованным утверждение, что самый простейший линейный полимер типа *a*-Se имеет три максимально возможных физических процесса релаксации (ϑ , β и α) и один химический процесс релаксации δ_{Se} , обусловленный термическим распадом ковалентных химических связей Se—Se. Основной кинетической единицей физических процессов релаксации, наблюдавшихся существенно ниже температуры химической релаксации T_i , является химическая связь Se—Se, обладающая способностью внутреннего вращения, реализуемая на субмикромасштабном, микромасштабном и сегментальном структурных уровнях. У одного из простейших линейных органических полимеров – ПЭ в аморфном состоянии должны наблюдаться также три физических процесса релаксации, связанных с вращательной подвижностью валентных связей C—C в полимерных цепях и один химический процесс релаксации, обусловленный распадом связей C—C в цепях. В действительности ПЭ находятся, как правило, в аморфно-кристаллическом состоянии. Поэтому как химические связи C—C, так и сегменты, входят в аморфную и кристаллическую фазу, а также в межфазный слой и характеризуются поэтому разной подвижностью и температурами релаксационных переходов. Соответственно количество релаксационных процессов увеличивается. В заключение можно утверждать, что любой линейный гибкоцепной полимер должен иметь как минимум

три физических релаксационных перехода ϑ , β и α и один химический релаксационный переход.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Duquesne J.Y., Bellessa G.* // Phys. Lett. A. 1985. V. 107. № 5. P. 221.
2. *Kasap S.O., Winnicka M., Yannacopoulos S.* // J. Mater. Res. 1988. V. 3. № 4. P. 609.
3. *Galli G., Miglirado P., Bellissent R., Reichardt W.* // Solid State Commun. 1986. V. 57. № 3. P. 195.
4. *Булер П.И., Протасова Л.Г., Шапошникова И.Г.* // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12. № 5. С. 544.
5. *Козюхин С.А.* Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1988.
6. *Джалилов С.У.* Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Душанбе: Таджикский гос. ун-т, 1967.
7. *Бартенев Г.М., Бартенева А.Г.* Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
8. *Бартенев Г.М., Сандитов А.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 10. С. 748.
9. *Джумшудов Ф.И.* Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Баку: Бакинский гос. ун-т, 1991.
10. *Murthy S.S.N.* // J. Ghem. Soc. Faraday Trans. II. 1989. V. 85. № 6. P. 581.
11. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
12. *Бартенев Г.М.* Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.
13. *Абасов С.А.* Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Баку: Азербайджанский гос. ун-т, 1975.
14. *Cottrell T.L.* The Strength of Chemical Bonds. London: Butterworth, 1958.
15. *Gimblett F.G.* Inorganic Polymer Chemistry. London: Butterworth, 1963.

Relaxation Processes in Polymeric Selenium

G. M. Bartenev

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

Abstract – Polymeric selenium features four relaxation processes. Three of these (ϑ , β , α) are attributed to various forms of rotational mobility of Se—Se bonds: (i) submicroscopic, confined to the bottom of the ground-state potential well (cryogenic ϑ -transition); (ii) microscopic, involving the rotation of Se—Se bonds around the axis of polymer chain (β -transition); and (iii) macroscopic, related to the segmental mobility of polymeric chains and the transition of selenium from glassy to liquid state (α -transition). The fourth type of relaxation is a chemical process related to thermal cleavage of Se—Se bonds in polymeric chains (high-temperature δ_{Se} -transition). The nature and mechanisms of these processes are analyzed. It is concluded that the number of relaxation transitions in any linear polymer cannot be less than four.