

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1996, том 38, № 1, с. 103 - 106

УДК 541.64.539(199+3)

### О СООТНОШЕНИИ МЕЖДУ ЧАСТОТАМИ $\alpha$ - И $\beta$ -РЕЛАКСАЦИИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ СТЕКЛОВАНИЯ ДЛЯ ОБЪЕМНО-ДЕФОРМАЦИОННОЙ МОДЕЛИ РЕЛАКСАЦИОННОГО ПРОЦЕССА

© 1996 г. В. Л. Максимов

Акционерное общество "Пластполимер"  
195108 Санкт-Петербург, Полюстровский пр., 32

Поступила в редакцию 30.11.94 г.

На основе предложенной автором ранее объемно-деформационной модели релаксационных процессов в полимерах показано, что в стеклообразном состоянии свободная энергия активации  $\alpha$ -релаксации вдвое больше свободной энергии активации  $\beta$ -релаксации. Вследствие этого при температуре стеклования частота  $\beta$ -релаксации превышает частоту  $\alpha$ -релаксации на восемь десятичных порядков, составляя величину  $\sim 10^5$  Гц. Приведены экспериментальные значения частот  $\beta$ -релаксации при температуре стеклования для ряда низкомолекулярных и высокомолекулярных стеклообразующих систем.

В работах [1 - 3] автором построена объемно-деформационная модель релаксационных процессов в полимерах. Согласно этой модели, элементарный релаксационный процесс, рассматриваемый как активированный переход, представляется как некоторая перегруппировка определенного числа атомов системы, которые образуют малую область системы, называемую активируемым элементом (АЭ). Предполагается, что энергетически наиболее выгодная перегруппировка (в результате которой АЭ переходит в активированное состояние) может осуществляться либо при постоянном объеме АЭ, либо с увеличением объема АЭ, которое достигается малой флуктуацией этого объема. Считается, что активирующая перегруппировка при постоянном объеме АЭ осуществляется путем малых и статистически независимых флуктуаций объема частей АЭ. В результате свободная энергия активации  $\Delta F_a^n$ , для процесса, активируемого при постоянном объеме АЭ, является суммой работ линейно-упругого объемного деформирования (растяжения и сжатия) частей АЭ и выражается соотношением [2]

$$\Delta F_a^n = \frac{C_0}{\beta_T}, \quad (1)$$

где  $C_0$  – константа,  $\beta_T$  – высокочастотный предел изотермической сжимаемости системы.

Свободная энергия активации  $\Delta F_a$  процесса, активируемого при увеличении объема АЭ, помимо работы, выражаемой соотношением (1), включает также работу линейно-упругого объемного деформирования (растяжения) АЭ как целого и выражается следующим образом:

$$\Delta F_a = \frac{(\Delta V_a)^2}{2V_a\beta_T} + \frac{C_0}{\beta_T} \quad (2)$$

Здесь  $V_a$  – объем АЭ,  $\Delta V_a$  – увеличение объема АЭ при переходе из равновесного в активированное состояние.

Величина  $\Delta V_a$ , согласно работам [2, 3], с повышением температуры падает и, начиная с некоторой температуры  $T^*$ , превышающей температуру стеклования на  $\sim 100$  К, становится равной нулю. При этом процесс, идущий с увеличением объема АЭ ( $\Delta V_a > 0$ ), переходит в процесс, идущий при постоянном объеме АЭ ( $\Delta V_a = 0$ ). В работе [2] показано, что последний имеет особенности процесса  $\beta$ -релаксации, а первый –  $\alpha$ -релаксации. Поэтому равенства (1) и (2) можно рассматривать как соотношения, выражающие свободные энергии активации  $\Delta F_a^\beta$  и  $\Delta F_a^\alpha$   $\beta$ - и  $\alpha$ -релаксации. При этом соотношение (1) для  $\beta$ -релаксации справедливо не только при температурах  $T \geq T^*$ , где  $\alpha$ -релаксация

переходит в  $\beta$ -релаксацию, но и при температурах  $T < T^*$ , когда в системе имеют место оба процесса.

При такой интерпретации  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации  $\beta$ -процесс в области температур  $T \geq T^*$  представляет собой перегруппировку при постоянном объеме (изохорную перегруппировку) при равновесной величине объема АЭ. В области температур  $T < T^*$   $\beta$ -процесс представляет собой изохорную перегруппировку при увеличенном в результате флюктуации (неравновесном) объеме АЭ, в то время как  $\alpha$ -процесс включает флюктуацию объема АЭ и изохорную перегруппировку.

Как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -процессы в рамках объемно-деформационной модели являются кооперативными и осуществляются одним и тем же АЭ, включающим  $\sim 10^3$  атомов [3].  $\beta$ -Процесс, в отличие от  $\alpha$ -процесса, является симметричным по отклонениям частей АЭ от равновесия при переходе из исходного в активированное состояние, т.е. осуществляется в равной мере положительными и отрицательными флюктуациями объема частей АЭ.

Соотношения (1) и (2) позволяют установить связь между свободными энергиями активации, и, следовательно, между частотами  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации. Настоящая работа посвящена рассмотрению указанной связи при температуре стеклования.

В работе [3] параметры объемно-деформационной модели релаксационного процесса  $V_a$ ,  $\Delta V_a$  и  $C_0$  выражены через объемно-деформационные характеристики системы. При этом соотношения (1) и (2) принимают вид

$$\Delta F_a^n = \Delta F_a^\beta = \frac{27a^3}{\beta_T \delta V_{\max}^*} \quad (3)$$

$$\Delta F_a = \Delta F_a^\alpha = \frac{27a^3}{\beta_T \delta V_{\max}^*} \left[ \frac{(\delta V_{\max}^* - \delta V_{\max})^2}{(\delta V_{\max}^*)^2} + 1 \right], \quad (4)$$

где  $a$  – константа, характеризующая изменение линейного размера частей АЭ в результате активирующей перегруппировки при постоянном объеме АЭ;  $\delta V_{\max}^*$  – относительное изменение объема, соответствующее пределу линейной упругости для объемного сжатия при температуре  $T^*$ ;  $\delta V_{\max}$  – относительное изменение объема, соответствующее пределу линейной упругости для объемного сжатия при температуре  $T < T^*$ .

Экспериментальные данные по объемному сжатию полимеров [4] показывают, что величина  $\delta V_{\max}$  с понижением температуры уменьшается, и при температуре стеклования значение этой величины  $\delta V_{\max}^c \ll \delta V_{\max}^*$ . Поэтому при температуре стеклования и более низких температурах величиной  $\delta V_{\max}$  в равенстве (4) можно пренебречь.

Тогда свободная энергия активации  $\alpha$ -релаксации в стеклообразном состоянии  $\Delta F_{ac}^\alpha$  может быть выражена, как это следует из равенства (4), соотношением

$$\Delta F_{ac}^\alpha = \frac{54a^3}{\beta_T \delta V_{\max}^*} \quad (5)$$

Из формул (3) и (5) следует, что в стеклообразном состоянии свободные энергии активации  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации  $\Delta F_{ac}^\alpha$  и  $\Delta F_{ac}^\beta$  связаны равенством

$$\frac{\Delta F_{ac}^\alpha}{\Delta F_{ac}^\beta} = 2 \quad (6)$$

Основываясь на этом равенстве, установим, как соотносятся при температуре стеклования частоты  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации  $v_\alpha$  и  $v_\beta$ .

Согласно теории абсолютных скоростей реакций [5], лежащей в основе объемно-деформационной модели процесса, частота  $v$  активированного процесса со свободной энергией активации  $\Delta F_a$  определяется выражением

$$v = \frac{kT}{\hbar} \exp \left( -\frac{\Delta F_a}{kT} \right) \quad (7)$$

( $k$  – постоянная Больцмана,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $T$  – абсолютная температура).

На основании уравнения (7) отношение частот  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации может быть выражено так:

$$\frac{v_\alpha}{v_\beta} = \exp \left( -\frac{\Delta F_a^\alpha - \Delta F_a^\beta}{kT} \right) \quad (8)$$

Из соотношений (6) и (8) получается выражение для отношения частот  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации при температуре стеклования

$$\frac{v_\alpha(T_c)}{v_\beta(T_c)} = \exp \left[ -\frac{\Delta F_a^\alpha(T_c)}{2kT_c} \right] \quad (9)$$

Величина  $\Delta F_a^\alpha(T_c)/2kT_c$ , входящая в равенство (9), может быть определена, в соответствии с соотношением (7), следующим образом:

$$\frac{\Delta F_a^\alpha(T_c)}{2kT_c} = \frac{1}{2} \ln \frac{kT_c}{\hbar} - \frac{1}{2} \ln v_\alpha(T_c) \quad (10)$$

Принимая для  $v_\alpha(T_c)$  значение  $10^{-3}$  Гц [6], получим (используя равенство (10)), что при изменении  $T_c$  в диапазоне 150 - 450 К, охватывающем значительное число низкомолекулярных и высокомолекулярных стеклообразующих систем, величина  $\Delta F_a^\alpha(T_c)/2kT_c$  меняется в пределах 17.8 - 18.5, т.е. является практически постоянной. Подставив

найденное значение  $\Delta F_a^\alpha(T_c)/2kT_c$  в выражение (9), получим

$$\frac{v_\alpha(T_c)}{v_\beta(T_c)} \approx \exp(-18) \approx 10^{-8} \quad (11)$$

Таким образом, согласно объемно-деформационной модели релаксационного процесса, частоты  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации при температуре стеклования различаются приблизительно на восемь десятичных порядков, причем эта величина слабо зависит от температуры стеклования. Поскольку частота  $\alpha$ -релаксации при температуре стеклования, определяемой в стандартных условиях, постоянна и имеет значение  $\sim 10^3$  Гц [6], частота  $\beta$ -релаксации приближенно также постоянна и имеет значение, как следует из равенства (11),  $\sim 10^5$  Гц.

В таблице приведены экспериментальные величины  $\lg v_\beta(T_c)$  для ряда низкомолекулярных и высокомолекулярных стеклообразующих систем. Данные таблицы показывают, что наблюдаемые значения частоты  $\beta$ -релаксации при температуре стеклования близки к значению, полученному на основе объемно-деформационной модели релаксационного процесса.

В заключение остановимся на особенностях объемно-деформационной модели в сравнении с другими моделями и концепциями, рассматривающими взаимосвязь процессов  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации.

Впервые рассмотрение  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации как взаимосвязанных процессов проведено Готлибом [10, 11]. Предложенная им модель в дальнейшем развита в работах [12, 13]. Согласно модели Готлиба,  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксация осуществляются одной и той же кинетической единицей, при этом  $\alpha$ -процесс является кооперативным, а  $\beta$ -процесс – некооперативным. Процесс  $\alpha$ -релаксации включает разрыв межмолекулярных контактов вблизи кинетической единицы и переориентацию кинетической единицы в разрыхленной, подобной жидкости среде. Процесс  $\beta$ -релаксации представляет собой переориентацию кинетической единицы, находящейся в разрыхленных областях, в которых нарушены межмолекулярные контакты.

Предположение Готлиба об идентичности кинетических единиц для  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов было подтверждено экспериментальными и теоретическими исследованиями ряда авторов [6, 7, 14 - 17]. Размер кинетической единицы для полимеров составляет, по данным работы [14], 8 - 12 мономерных звеньев; по данным [17] кинетическая единица состоит из 3 - 10 мономерных звеньев. Как было показано в работах [6, 7], наличие  $\beta$ -процесса наряду с  $\alpha$ -процессом не связано с полимерной спецификой, а является свойством аморфного состояния.

Частоты  $\beta$ -релаксации при температуре стеклования в низкомолекулярных и высокомолекулярных стеклообразующих системах

Стеклообразующая система	$T_c$ , К	$\lg v_\beta(T_c)^*$	Литература
Хлорбензол (16.5 мол. %) – цикло-декалин	133	4.7	[7]
5-Метил-3-гептанол	159	4.5	[6]
Диэтилфталат	182	4.8	[6]
o-Терфенил	244	4.8	[7]
Политетраметиленоксид	189	4.8	[8]
Полипропиленоксид	200	5.1	[9]
Поливинилхлорид	347	5.3	[8]
Полиметилметакрилат	378	4.5	[8]

\* Величины  $\lg v_\beta(T_c)$  определены по температурным зависимостям  $\lg v_\beta$ , приведенным в работах, указанных в таблице.

Существующие концепции  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации рассматривают  $\alpha$ -процесс как кооперативный, крупномасштабный [10, 11], а  $\beta$ -процесс – как некооперативный, мелкомасштабный [17].

Согласно объемно-деформационной модели, являющейся термодинамической моделью элементарного процесса,  $\beta$ -, как и  $\alpha$ -процесс, является кооперативным и осуществляется подсистемой объемом порядка  $10^{-2}$  м<sup>3</sup>/моль [3]. Переход в активированное состояние для обоих процессов рассматривается как нарушение равновесия между частями подсистемы (как сумма положительных и отрицательных флуктуаций объема частей подсистемы). Предполагается, что для обоих процессов в результате перехода подсистемы из одного состояния равновесия через активированное состояние в другое состояние равновесия координаты большей части атомов, составляющих подсистему, не меняются, а происходит изменение координат атомов в небольшой области подсистемы. Не обратимые изменения координат, имеющие порядок размера атома, для небольшого числа атомов достигаются путем накопления (при переходе в активированное состояние) малых обратимых изменений координат большого коллектива атомов. При таком механизме активации свободные энергии активации  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации имеют одинаковую, кооперативную природу и определяются работой линейно-упругого объемного деформирования (растяжения и сжатия) частей подсистемы. Следствием подобного рассмотрения энергетики процесса являются полученные в настоящей работе соотношения между свободными энергиями активации и между частотами  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Максимов В.Л. Черкассы, 1988. 29 с. – Деп. в ОНИИТЭХим. 12.05.88 № 476-хп.
2. Максимов В.Л. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2032.
3. Максимов В.Л. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1156.
4. Марвин Р., Мак-Кинни Дж. // Физическая акустика / Под ред. Мэзона У. М.: Мир, 1969. Т. 2. С. 193.
5. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
6. Johari G.P., Goldstein M. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 9. P. 4245.
7. Johari G.P., Goldstein M. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 6. P. 2372.
8. McCrum N.G., Read B.E., Williams G. Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. New York: Wiley, 1967.
9. Паттерсон Дж. // Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров / Под ред. Кенига Дж. М.: Мир, 1982. С. 148.
10. Готлиб Ю.Я. // Физика твердого тела. 1964. Т. 6. № 10. С. 2938.
11. Gotlib Y.Y. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1968. № 16. P. 3365.
12. Gotlib Y.Y. // Tagung der Polymerphysik. Leipzig: Kurzfassungen der Vortrage und Poster. 1986. S. 49.
13. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А. // Синтез, структура и свойства полимеров. Л.: Наука, 1989. С. 180.
14. Берштейн В.А., Егоров В.М., Степанов В.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 627.
15. Берштейн В.А., Егоров В.М., Емельянов Ю.А. // Тез. докл. II науч.-техн. конф. по пластификации полимеров. Казань, 1984. С. 24.
16. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
17. Коварский А.Л. Автореф. дис... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1988.

## The Ratio of $\alpha$ - and $\beta$ -Relaxation Frequencies at a Glass Transition Temperature According to a Volume-Deformation Model of the Relaxation Process

V. L. Maksimov

Plastpolymer Company  
Polyustrovskii pr. 32, St. Petersburg, 195108 Russia

**Abstract** – Using a volume-deformation model developed earlier for the description of relaxation processes in polymers, it is shown that the free activation energy for the  $\alpha$ -relaxation in the glassy state is two times that for the  $\beta$ -relaxation. As a result, the frequency of  $\beta$ -relaxation at the glass transition temperature exceeds by eight orders of magnitude the  $\alpha$ -relaxation frequency and amounts to about 10<sup>5</sup> Hz. Experimental data are presented on the frequencies of  $\beta$ -relaxation at the glass transition temperature in some low-molecular- and high-molecular-mass glass-forming systems.