

УДК 541.64:539.199

## О РЕЛАКСАЦИОННЫХ $\beta$ -ПЕРЕХОДАХ В ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРАХ, СВЯЗАННЫХ С ВНУТРЕННИМ ВРАЩЕНИЕМ В ГЛАВНЫХ ЦЕПЯХ

© 1997 г. Г. М. Бартенев, А. Г. Бартенева

Институт физической химии Российской академии наук

117915 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 16.09.96 г.

Принята в печать 20.12.96 г.

В повторяющихся единицах линейных полимеров редко встречается только один фрагмент с внутренним вращением связи С–С в главной цепи и соответственно лишь один  $\beta$ -процесс релаксации, связанный с внутренним вращением. Если в повторяющихся единицах имеется два или более различных фрагментов с внутренним вращением, то наблюдаются несколько  $\beta$ -процессов релаксации указанного типа. Среди них наиболее существенный вклад в сегментальную подвижность и гибкость цепи вносит низкотемпературный процесс, для которого в области высоких частот наблюдается два варианта. Первый – когда  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации, сближаясь, не совмещаются друг с другом. Второй – когда время  $\beta$ -релаксации при некоторой высокой частоте становится равным времени  $\alpha$ -релаксации и оба процесса раздельно не существуют. С понижением температуры такой единий  $\alpha\beta$ -процесс расщепляется в особой точке  $D$ , причем температура  $\beta$ -перехода находится ниже, чем температура  $\alpha$ -перехода. Другие  $\beta$ -переходы, наблюдаемые в области более низких частот, ведут себя иначе. В зависимости от частоты они проявляются как ниже, так и выше температуры  $\alpha$ -релаксации, и на частотно-температурной диаграмме имеют точки пересечения. Такие закономерности наблюдаются независимо от того, имеют ли полимерные цепи боковые группы или нет. В тех случаях, когда линейный полимер имеет боковые группы, они влияют на скорость как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -процессов релаксации указанного выше типа.

К фундаментальным релаксационным процессам в аморфных веществах, как известно, относятся  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации [1–4]. В отличие от других релаксационных переходов они наблюдаются для любых полимеров. Так,  $\alpha$ -релаксация и стеклование присущи всем аморфным веществам и характеризуют переход из жидкого в стеклообразное состояние. Другой фундаментальный процесс –  $\beta$ -релаксация – столь же универсален и представляет собой локальный или мелкомасштабный по сравнению с  $\alpha$ -релаксацией процесс [4–7].

Простая схема, согласно которой существует только один  $\beta$ -процесс релаксации, верна только для простых низкомолекулярных жидкостей. В полимерах часто наблюдается несколько  $\beta$ -процессов релаксации [4], связанных с внутренним вращением в главных цепях. Так, если в повторяющихся единицах линейного полимера имеется фрагмент с внутренним вращением связей С–С только одного типа, то наблюдается один процесс  $\beta$ -релаксации. Если же в повторяющихся единицах два или больше различных фрагментов со связями С–С, С–О и т. д., то следует ожидать проявления  $\beta$ -релаксаций нескольких типов.

В дальнейшем под  $\beta$ -процессами релаксации будут пониматься только такие локальные процессы, которые связаны с внутренним вращением тех или иных фрагментов в главных полимерных

цепях, обеспечивающем сегментальную подвижность и гибкость цепей в высокозластическом состоянии. При этом не будут рассматриваться процессы релаксации частного характера, например, связанные с подвижностью и реориентацией боковых групп. Такие процессы релаксации, во-первых, вообще не наблюдаются в линейных полимерах, не имеющих боковых групп. Во-вторых, боковые группы и их подвижность сами по себе не обеспечивают сегментальную подвижность и гибкость цепи. Тем не менее несомненно, что подвижность боковых групп, межмолекулярные взаимодействия и другие факторы оказывают влияние на скорость  $\beta$ - и  $\alpha$ -процессов релаксации и температуру стеклования  $T_g$ .

В некоторых работах [6–10] различают несколько типов  $\beta$ -переходов, исходя из других соображений. Так, согласно работе [6], линейные полимеры разделяются на две группы. Для одних полимеров характерно четкое разграничение  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов релаксации, а для других нет. Например, у ПС  $\beta$ -релаксация, по мнению некоторых авторов, вообще не наблюдается. В работе [9] показано, что полимеры с полярными асимметричными боковыми группами характеризуются большим  $\beta$ -пиком, сравнимым с  $\alpha$ -пиком, а другие с полярными симметричными группами – малым  $\beta$ -пиком. Boyer [10] считает, что одна из групп с

высокими температурами стеклования  $T_g$  дает хорошо выраженные  $\beta$ -переходы ( $T_\beta = 0.75T_g$ ) при отсутствии или со слабо выраженным  $\gamma$ -переходом. Другая, с менее высокими  $T_g$ , характеризуется слабым  $\beta$ -переходом или даже его отсутствием при сильном  $\gamma$ -переходе, связанном с движением боковых групп. Marthy [11] пришел к выводу о существовании двух кластерных структур в полимерах, которые объясняют наличие в одних и отсутствие в других  $\beta$ -релаксации.

В настоящей работе анализируются экспериментальные данные по релаксационным переходам,

которые в нашей классификации должны быть отнесены к  $\beta$ -процессам релаксации.

Будут рассмотрены линейный ПБ (СКД) и разветвленный ПБ (СКБ), цис-1,4-полиизопрен (НК), ПДМС, аморфный полипропиленоксид (ППО), ПС и полиметилстирол (П- $\alpha$ -МС) (рис. 1–7 соответственно).

Общим для перечисленных полимеров, за исключением ПДМС, является наличие в цепях групп  $\text{CH}_2$ . Поэтому во всех указанных полимерах следует ожидать появления общего для них перехода  $\beta_{\text{CH}_2}$ . Такой вывод подтверждается данны-

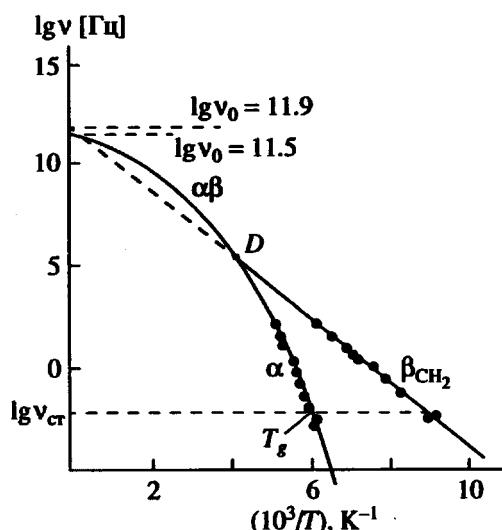


Рис. 1. Частотно-температурные зависимости  $\alpha$ - и  $\beta = \beta_{\text{CH}_2}$ -релаксаций СКД по данным динамической механической спектрометрии. Выше точки расщепления  $D$  виден единый  $\alpha\beta$ -процесс релаксации.

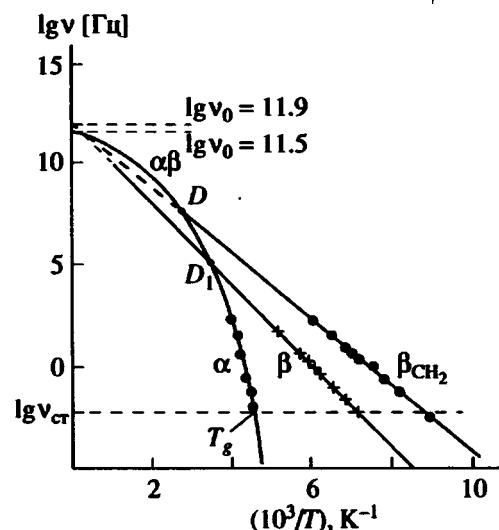


Рис. 2. Частотно-температурные зависимости  $\alpha$ ,  $\beta = \beta_{\text{CH}_2}$ - и  $\beta_1 = \beta_{\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2}$ -релаксаций СКБ (51% виниловых звеньев).

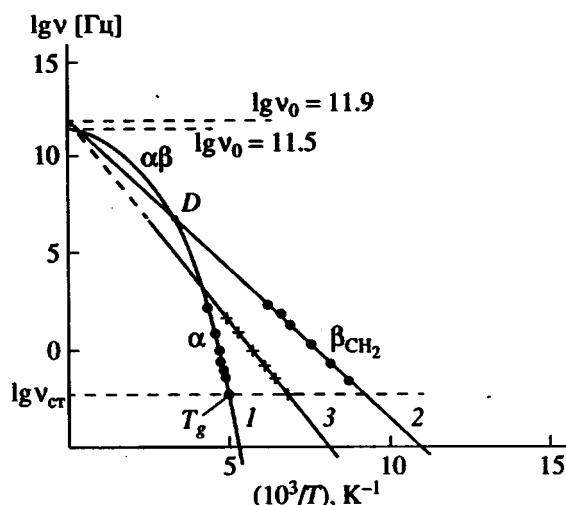


Рис. 3. Частотно-температурные зависимости: 1 –  $\alpha$ -релаксация, 2 –  $\beta_{\text{CH}_2}$ -релаксация, 3 –  $\beta_1$ -релаксация (кранкштафтный механизм) в НК.

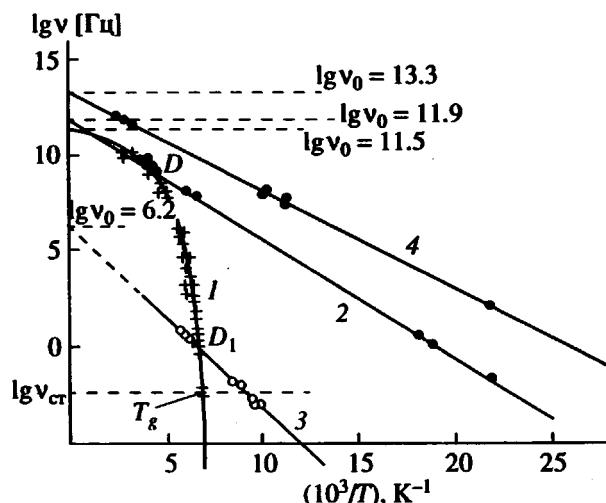


Рис. 4. Частотно-температурные зависимости: 1 –  $\alpha$ -релаксация, 2 –  $\beta_0$ -релаксация, 3 –  $\beta_1$ -релаксация (таблица), 4 –  $\gamma$ -релаксация ( $\gamma_{\text{CH}_3}$ ) в ПДМС.

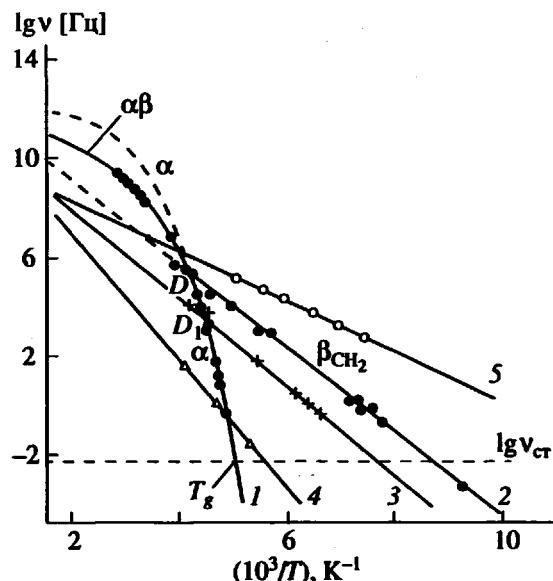


Рис. 5. Частотно-температурные зависимости: 1 –  $\alpha$ -релаксация, 2 –  $\beta_{\text{CH}_2}$ -релаксация, 3 –  $\beta_1 = \beta_0$ -релаксация, 4 –  $\beta_2$ -релаксация ( $\beta_{\text{CH}-\text{CH}_2}$ ), 5 –  $\gamma_{\text{CH}_3}$ -релаксация в ППО. Выше точки расщепления D наблюдается единый  $\alpha\beta$ -процесс релаксации.

ми, приведенными на рис. 8. У ПДМС в цепи находятся вместо шарнирных групп  $\text{CH}_2$  шарнирные кислороды, и соответствующий переход будет обозначен как  $\beta_0$ .

Среди приведенных полимеров один из них не имеют боковых групп и поэтому должны характеризоваться простыми  $\beta$ -переходами типа  $\beta_{\text{CH}_2}$ . Другие полимеры имеют боковые группы, что должно приводить к существованию  $\beta$ -переходов, связанных с вращением фрагментов цепи вместе с боковыми группами. Эти процессы релаксации должны характеризоваться большими временами релаксации, чем процесс  $\beta_{\text{CH}_2}$ -релаксации.

Как показывает последующий анализ данных, разделение  $\beta$ -переходов на два типа, а, возможно, и на большее число типов, структурно предопределено.

### Полибутадиены

В случае линейного *цикло-транс*-ПБ [4, 12] (рис. 1) наблюдается только один  $\beta_{\text{CH}_2}$ -переход, связанный с вращением групп  $\text{CH}_2$  (таблица). Других вращательных степеней свободы здесь нет.

Согласно теории Готлиба и Даринского [2], а также теории взаимодействующих мод [7], при высоких температурах и частотах (выше  $T_D = 250$  К на

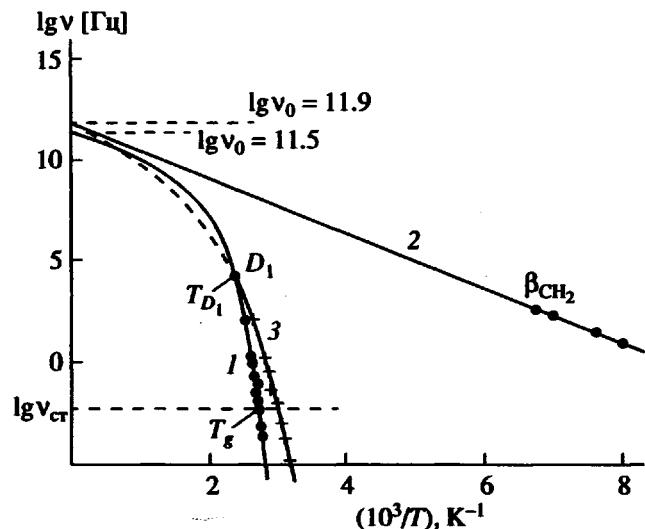


Рис. 6. Частотно-температурные зависимости: 1 –  $\alpha$ -релаксация, 2 –  $\beta_{\text{CH}_2}$ -релаксация, 3 –  $\beta_1$ -релаксация (таблица) в ПС.

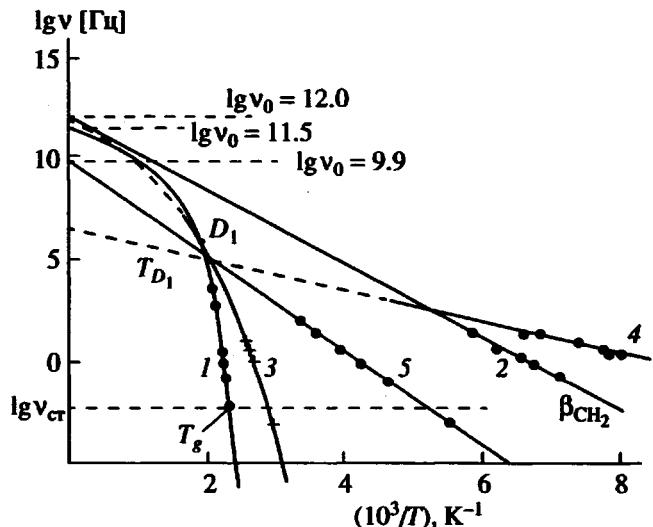


Рис. 7. Частотно-температурные зависимости: 1 –  $\alpha$ -релаксация, 2 –  $\beta_{\text{CH}_2}$ -релаксация, 3 –  $\beta_1$ -релаксация (таблица), 4 –  $\gamma_{\text{CH}_3}$ -релаксация, 5 –  $\gamma_{\text{C}_6\text{H}_5}$ -релаксация в П- $\alpha$ -МС.

рис. 1) может наблюдаться единый  $\alpha\beta$ -процесс релаксации, который при  $T_D$  расщепляется на отдельные  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессы. На рис. 5 для ППО это отчетливо видно.

С точки зрения молекулярной динамики полимеров расщепление и слияние  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов релаксации по Готлибу и Даринскому связано с двойственным механизмом  $\alpha$ -релаксации. Это соответствует одновременному протеканию двух процессов – конформационной перестройке звеньев макромолекул и процессу возникновения флуктуаций плотности, приводящему к разрыв-

Некоторые характеристики  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксационных переходов в линейных полимерах

Полимер	$T_g$ , К	$T_D/T_{D_1}$ , К	$U_\alpha(T_g)$	$U_{\beta_{CH_2}}$	$U_\beta$	Повторяющаяся единица полимерной цепи
			кДж/моль			
СКД	166	250/—	44.0	32	—	$\beta_{CH_2} \rightarrow CH_2 — CH = CH \rightarrow CH_2 —$
СКБ	218	370/300	57.6	31	38	$\beta_{CH_2} \beta_1 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH —$ $CH = CH_2$
НК	201	415/244	53.0	30.0	40	$\beta_{CH_2} C(CH_3) = CH \rightarrow CH_2 —$ $\beta_1$
ПДМС	150	260/150	39.5	12.0*	18.0	$\gamma \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ Si \end{array} \beta_0 \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ O \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ Si \end{array} —$ $CH_3 \quad \beta_1 \quad CH_3$
ППО	202	240/220	53.0	31.0	34.5	$\beta_{CH_2} \beta_2 \beta_1 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH \rightarrow O —$ $\gamma \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3 \end{array}$
ПС	366	—/425	96.5	33	81 $v = 1 \text{ Гц}$	$\beta_{CH_2} \beta_1 H \begin{array}{c}   \\ C \end{array} \begin{array}{c}   \\ \gamma \end{array} \begin{array}{c}   \\ C_6H_5 \end{array}$
П- $\alpha$ -МС	429	—/540	111	34	85 $v = 1 \text{ Гц}$	$\beta_{CH_2} \beta_1 \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ C \end{array} \begin{array}{c}   \\ \gamma \end{array} \begin{array}{c}   \\ C_6H_5 \end{array}$

\* Значение относится к  $\beta_0$ -процессу.

лению структуры и появлению флюктуационного свободного объема, необходимого для перехода сегмента в новое положение.

Процесс  $\beta$ -релаксации происходит в принципе без флюктуаций плотности и связан с вращательной подвижностью малых фрагментов цепи (группы  $CH_2$ ).  $\alpha$ -Процесс обусловлен как теми же конформационными переходами с участием групп  $CH_2$ , так и сегментальной трансляционной подвижностью, обеспечиваемой флюктуациями плотности, приводящими к образованию жидкокаподобных микрообластей. В области ниже  $T_D$  (рис. 1) процесс конформационной перестройки происходит с большей скоростью, чем процесс возникновения флюктуаций плотности. Поэтому сначала происходит  $\beta$ -переход, а затем при высокой температуре  $\alpha$ -переход, когда флюктуации плотности становятся достаточно интенсивными.

Выше  $T_g$  в области высоких частот (выше  $T_D$ ) частота флюктуации плотности становится для некоторых полимеров больше, чем частота процесса переориентации фрагментов цепи. Процесс переориентации фрагментов цепей (групп  $CH_2$ ) в

этой области температур ускоряется в разреженной под действием флюктуаций структуре. В результате  $\beta$ -процесс релаксации может наступить одновременно с  $\alpha$ -процессом и сегментальной подвижностью. Этот случай реализуется не для всех линейных полимеров.

Объединение  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксаций в единый  $\alpha\beta$ -процесс может быть объяснен также следующим образом. Температурные зависимости  $\beta$ - и  $\alpha$ -релаксации на рис. 1 могут быть представлены уравнением, принятым в релаксационной спектрометрии полимеров

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

где  $v_i$  – частота, соответствующая максимумам механических или диэлектрических потерь;  $U_i$  – энергия активации  $i$ -го процесса релаксации ( $\beta$  или  $\alpha$ );  $v_0$  – частота активации, равная  $v_0 = c_i / 2\pi B_i$  ( $c_i$  – безразмерная константа:  $c_i \approx 1$  для  $\beta$  и  $c_i \approx 10$  для  $\alpha$ -релаксации [4],  $B_i$  – предэкспоненциальный коэффициент в уравнении Больцмана–Аррениуса).

Для линейных полимеров, согласно работе [4],  $B_\beta = (1.6–2.0) \times 10^{-13}$  с и  $B_\alpha \approx 5 \times 10^{-12}$  с. Расчет для

$\beta$ -релаксации дает  $v_0 = (0.8-1.0) \times 10^{12}$  Гц или  $\lg v_0 = 11.9-12.0$ . На рис. 1 для  $\beta$ -релаксации экстраполяция дает  $\lg v_0 = 11.9$ .

Так как для гибкоцепных линейных полимеров с большой степенью надежности  $B_\alpha = 5 \times 10^{-12}$  с ( $\pm 20\%$ ) [4], на рис. 1 и последующих принимается  $\lg v_0 = 11.5$ . Учитывая, что для  $\alpha$ -релаксации  $U_i = U_\alpha$  зависит от температуры, частотно-температурная зависимость должна быть криволинейной, как это следует из эксперимента. Для  $\beta$ -релаксации  $U_i = U_\beta = \text{const}$  и соответствующая зависимость должна выражаться прямой.

При определении численного значения коэффициента  $B_\alpha = c_i / 2\pi v_0$  величина  $v_0$  находилась из уравнения Фогеля–Фульчера–Таммана

$$\lg v = \lg v_0 - \frac{U_\infty / 2.3kT}{(T - T_0)}, \quad (2)$$

где  $T_0$  – температура Фогеля, при которой энергия активации  $U_\alpha \rightarrow \infty$ ,  $U_\infty$  – предельное значение энергии активации при  $T \rightarrow \infty$ . В координатах  $\lg v - 1/(T - T_0)$  частотно-температурная зависимость является прямой, и ее экстраполяция на ось ординат дает значение  $\lg v_0$ .

Как видно (рис. 1), экстраполяция  $\alpha$ -кривой по известному уравнению Фогеля–Фульчера–Таммана и экстраполяция  $\beta_{\text{CH}_2}$ -прямой на область высоких температур и частот приводит к заключению, что в этой области зазор по частотам в среднем составляет полпорядка величины. Как показано [13], в случае, если два релаксационных перехода располагаются ближе, чем на полпорядка по частоте, то их максимумы механических потерь не разрешаются, сливаюсь в один широкий максимум.

Данные рис. 1 являются примером в том случае, когда для полимера возможна только одна форма  $\beta$ -релаксации. Для разветвленного ПБ дело обстоит иначе. Так, на рис. 2 приведены частотно-температурные зависимости релаксационных процессов, наблюдаемые в разветвленном цис-транс-виниловом полибутадиене (СКБ) с содержанием 51% виниловых 1,2-звеньев [4, 12]. У этого полимера возможны две формы вращательных движений вокруг оси цепи  $\beta_{\text{CH}_2}$  и  $\beta_1 = \beta_{\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2}$  (таблица). Несомненно, что второй  $\beta_1$ -процесс релаксации вносит дополнительный вклад в гибкость цепи, но главным фактором, влияющим на гибкость цепи, является шарнирная группа  $\text{CH}_2$  и низкотемпературная  $\beta_{\text{CH}_2}$ -релаксация. Соответственно на рис. 2 наблюдаются две точки пересечения с кривой  $\alpha$ -релаксации ( $D$  и  $D_1$ ).

### Полиизопрен

Аналогичная картина характерна и для цис-1,4-полиизопрена (НК) с 97% 1,4-цис-звеньев (рис. 3) с тем отличием, что  $\beta_1$ -процесс релаксации имеет другую природу – он связан с кранк-шарфты механизмом [4] (таблица). Основной  $\beta_{\text{CH}_2}$ -процесс релаксации по-прежнему связан с группой  $\text{CH}_2$ .

В рассмотренных полимерах  $\gamma$ -процессы релаксации, обусловленные подвижностью боковых групп, не наблюдали у линейного ПБ по причине отсутствия боковых групп, у разветвленного ПБ и НК  $\gamma_{\text{CH}=\text{CH}_2}$  и  $\gamma_{\text{CH}_2}$ -переходы не обнаружены как слабые или как переходы, смещенные в криогенную область температур.

### Полидиметилсилоxан

В ПДМС [4] наблюдали (таблица)  $\gamma$ ,  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ - и  $\alpha$ -переходы, которые связаны с вращением групп  $\text{CH}_3$  ( $\gamma$ -релаксация), шарнирного кислорода ( $\beta_0$ -релаксация), группы  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  ( $\beta_1$ -релаксация) и с сегментальным движением ( $\alpha$ -релаксация). Соответствующие частотно-температурные зависимости приведены на рис. 4. Главным процессом, определяющим гибкость цепей, является  $\beta_0$ -процесс релаксации, где кинетической единицей служит шарнирный атом кислорода с  $B_\beta = 2 \times 10^{-13}$  с и  $U_\beta = 12$  кДж/моль. Очевидно, что  $\gamma$ -релаксация не ответственна за гибкость цепи, но может влиять на  $\beta_1$ -релаксацию, которая в свою очередь влияет на гибкость цепей и  $\alpha$ -процесс релаксации. Но это влияние не столь существенно. Точка  $D_1$  на рис. 4 отвечает пересечению, а не расщеплению  $D$  для  $\alpha\beta$ -процесса релаксации. Ясно, что  $\beta_1$ -релаксация, наблюдаемая как в высокоэластическом, так и в стеклообразном состоянии, проявляет себя в значительной степени независимо от сегментального движения. В этом случае ПДМС отчетливо демонстрирует два типа  $\beta$ -переходов.

### Полипропиленоксид

Интересные результаты приведены [11] для атактического аморфного ППО. На рис. 5 частотно-температурные зависимости  $I$  и  $5$  взяты из данных [11] с тем уточнением, что прямая 5 нами интерпретирована не как  $\beta$ , а как  $\gamma_{\text{CH}_2}$ -релаксация (таблица) с энергией активации  $U_\gamma = 19.3$  кДж/моль и коэффициентом  $B_i = 8 \times 10^{-12}$  с. Этот релаксационный переход имеет более низкую по сравнению с  $\beta_{\text{CH}_2}$ -переходом энергию активации. Скорее всего, он относится к вращению боковой группы  $\text{CH}_3$  вокруг оси, нормальной к оси цепи. Аналогичный процесс релаксации  $\gamma_{\text{CH}_2}$ , наблю-

даемый у ПММА [14], имеет близкое значение  $U_\gamma = 22 \text{ кДж/моль}$ .

Прямые 2, 3 и 4 на рис. 5 являются ожидаемыми релаксационными переходами, не приведенными в работе [11]. Прямая 2 относится к  $\beta_{\text{CH}_2}$ -переходу, который наблюдается во всех приведенных в таблице линейных полимерах, содержащих в цепях группу  $\text{CH}_2$ . Это подтверждается данными рис. 8 для семи полимеров: ПБ [4, 12], *цис*-1,4-полизопрена [4], ПЭ [15–17], ПП [16], ПЭО [4, 18], ПММА [14], ПС [19], а также ПВХ [20]. Видно, что подвижность группы  $\text{CH}_2$  в различных полимерах характеризуется практически одной и той же энергией активации  $\sim 30 \pm 2 \text{ кДж/моль}$  и коэффициентом  $B_i \sim (1.6–2.0) \times 10^{-13} \text{ с}$ .

В аморфно-кристаллических полимерах этот переход наблюдался в аморфной фазе для ПЭ, ПП, ПМО, ПЭО и ПА-б и характеризовался практически одной и той же энергией активации  $U_\beta \sim 30 \pm 2 \text{ кДж/моль}$  [21]. То же можно сказать и об аморфных полимерах, данные для которых имеются в работах [4, 12, 14, 15–19] и в таблице. Для аморфных полимеров наиболее типично значение  $U_\beta = 32 \pm 2 \text{ кДж/моль}$ .

Точки на прямой 2 (рис. 5) относятся к  $\beta_{\text{CH}_2}$ -релаксации, наблюдаемой у ПЭО, где наклон прямой соответствует  $U_\beta = 31 \text{ кДж/моль}$ . Это значение может быть с большой достоверностью принято для ППО. Для последнего именно  $\beta_{\text{CH}_2}$ , а не  $\gamma_{\text{CH}_2}$ -релаксация, и соответствующая ей форма молекулярной подвижности ответственна за конформационную подвижность и за сегментальное движение, реализуемое при температуре  $T_\alpha$  и выше.

Как видно (рис. 5), при высоких частотах (выше  $v_D = 3 \times 10^5 \text{ Гц}$ ) у ППО нет предшествующей  $\beta_{\text{CH}_2}$ -формы подвижности, обеспечивающей ожидаемую реализацию  $\alpha$ -релаксации (штриховое продолжение кривой 1 в область высоких частот, по данным работы [11]). Положение высокочастотной  $\alpha\beta$ -ветви (рис. 5) согласуется с теорией Готлиба и Даринского [2]. Эта ветвь располагается между экстраполированными графиками, соответствующими  $\beta_{\text{CH}_2}$ - и  $\alpha$ -релаксации (штриховые линии выше точки D). Точка расщепления D отвечает температуре  $T_D = 240 \text{ К}$ .

Прогнозируемый  $\beta_1 = \beta_0$ -переход (рис. 5, прямая 3), взятый также из данных для ПЭО [4, 18], связан с шарнирным кислородом присутствующим в ППО и ПЭО. Ему соответствует  $U_i = 34.5 \text{ кДж/моль}$  и точка  $D_1$  ( $T_{D_1} = 220 \text{ К}$ ), которая является точкой пересечения  $\alpha$ - и  $\beta_0$ -релаксаций. Процесс  $\beta_0$ -релаксации также влияет на гиб-

кость цепей ППО, но в меньшей степени, чем  $\beta_{\text{CH}_2}$ -процесс. Третий  $\beta_2 = \beta_{\text{CH}_2-\text{CH}_2}$ -процесс релаксации (прямая 4) и  $\alpha$ -релаксация (кривая 5) слабо влияют друг на друга. Как видно из рис. 5,  $\beta_2$ -релаксация наблюдается как при более низких, так и при более высоких температурах по сравнению с температурой  $T_\alpha$ .

В работе [22] приведен аналогичный анализ данных для ПММА, у которого наблюдали два  $\beta$ -процесса релаксации, один из которых низкотемпературный  $\beta_{\text{CH}_2}$ -процесс. Выяснено влияние второго, более высокотемпературного  $\beta$ -процесса релаксации на процесс  $\alpha$ -релаксации и температуру стеклования. Показано, что он наблюдается с увеличением частоты как ниже, так и выше температуры  $\alpha$ -релаксации  $T_\alpha$ .

Выясним, насколько обосновано считать любой  $\beta$ -переход ближайшим к  $\alpha$ -переходу. В случае линейного ПБ (рис. 1) вопрос решается просто:  $\beta_{\text{CH}_2}$  – единственный  $\beta$ -переход у полимера. Но у разветвленного ПБ уже два  $\beta$ -перехода (рис. 2). Ближайшим к температуре стеклования  $T_g = 218 \text{ K}$  является  $\beta_1$ -переход, который оказывает слабое влияние на  $\alpha$ -процесс релаксации. То же наблюдается в *цис*-1,4-полизопрене (рис. 3) и ПДМС (рис. 4), где ближайший к температуре стеклования  $\beta_1$ -переход несуществен для сегментальной подвижности, которую обеспечивают дальние  $\beta_{\text{CH}_2}$ - и  $\beta_0$ -переходы соответственно. Следовательно, здесь наблюдаются по два типа  $\beta$ -релаксаций, но у ПЭО и ППО – три  $\beta$ -перехода. При этом у ППО (рис. 5) ближайшим к переходу  $T_\alpha$  является  $\beta_2$ -переход (прямая 4), очень слабо влияющий на  $\alpha$ -релаксацию, а самым дальним –  $\beta_{\text{CH}_2}$ -переход, существенно влияющий на сегментальное движение и  $\alpha$ -релаксацию.

Еще более специфично ведут себя ПС и П- $\alpha$ -МС [4, 23]. У этих полимеров ожидаются  $\beta_{\text{CH}_2}$ - и  $\beta_1$ -процессы релаксации (таблица). многими исследователями отмечается, что  $\beta_1$ -переход у ПС или отсутствует, или примыкает очень близко к  $\alpha$ -релаксации. При этом не учитывается роль  $\beta_{\text{CH}_2}$ -процесса релаксации, лежащего далеко от  $T_g$  (рис. 6). Температура  $\beta_{\text{CH}_2}$ -перехода при стандартной частоте  $v_{\text{ср}} = 5.3 \times 10^{-3} \text{ Гц}$  находится при низкой температуре  $\sim 100 \text{ K}$ , т.е. значительно ниже  $T_g = 366 \text{ K}$ , и на это обычно не обращается внимание.

$\beta_1$ -Переход ПС связан с вращением вокруг оси цепи громоздкого фрагмента  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ , что приводит к большому времени релаксации и даже, как показывает эксперимент [4, 23], к кооперативному процессу релаксации с энергией актива-

ции, зависящей от температуры. По данным работ [4, 23],  $\beta_1$ -переход близко примыкает к  $\alpha$ -релаксации, а при больших частотах в точке  $D_1$  совпадает с  $\alpha$ -переходом (рис. 6). Поэтому при частотах больше 1 Гц не удавалось разрешить  $\beta_1$ -переход, а при малых частотах в лучшем случае наблюдали его близким к температуре стеклования [24]. Можно сделать вывод, что главное влияние на сегментальную подвижность в ПС оказывает  $\beta_{\text{CH}_2}$ -релаксация, а  $\beta_1$ -релаксация затрудняет сегментальную подвижность, а также смещает и расширяет  $\alpha$ -максимумы механических и диэлектрических потерь.

Два типа  $\beta$ -релаксации наблюдаются у П- $\alpha$ -МС (рис. 7) [23]. Частотно-температурная зависимость  $\beta_{\text{CH}_2}$ -релаксации та же, что и у ПС (рис. 8, таблица). Здесь как и в случае ПС,  $\alpha\beta$ -релаксация не наблюдается и точка расщепления  $D$  отсутствует. На рис. 7, кроме  $\beta_{\text{CH}_2}$ - и  $\beta_1$ -релаксаций (кривые 2 и 3), приведены частотно-температурные зависимости двух  $\gamma$ -релаксаций, связанных с вращением боковой фенильной группы  $C_6H_5$  вокруг оси, нормальной к полимерной цепи, и с вращением боковой группы  $\text{CH}_3$ . Таким образом, как у ПС, так и у П- $\alpha$ -МС, ниже  $T_g$  имеются переходы  $\beta_{\text{CH}_2}$ ,  $\beta_1$  и  $\gamma_{C_6H_5}$ , причем ближайшими к температуре стеклования относятся  $\beta_1$ - и  $\gamma_{C_6H_5}$ -релаксационные переходы. Сделанные выводы подтверждаются рядом других работ [6, 24, 25], в которых было показано, что вторичная релаксация может наблюдаться выше температуры стеклования.

Значительный интерес также представляют такие полимеры, у которых повторяющиеся единицы цепи содержат большое число различных фрагментов, приводящих к появлению целого набора  $\beta$ -переходов. У ПЭТФ к ним относятся  $\beta_{\text{CH}_2}$ ,  $\beta_1$ -релаксация (шарнирный кислород),  $\beta_2$ -релаксация (группа  $C=O$ ),  $\beta_3$ -релаксация (фениленовая группа  $C_6H_4$ ). Последняя дает наибольший максимум механических потерь ниже  $T_g$ . Кроме того, у ПЭТФ предполагается существование кранк-шафтного механизма ( $\beta_4$ -релаксация), ответственного за максимум потерь вблизи температуры стеклования. Отсюда следует, что существование в линейных полимерах сложного строения  $\beta$ -переходов нескольких типов является важнейшей характеристикой их релаксационных свойств.

Основой для понимания механизмов  $\beta$ -процессов релаксации являются представления Готлиба [26, 27] о характере локальной крутильной подвижности в главных цепях полимеров.

Согласно этим представлениям, локальный  $\beta$ -процесс релаксации охватывает несколько связей  $C-C$  в результате сочетания однобарьерного пе-

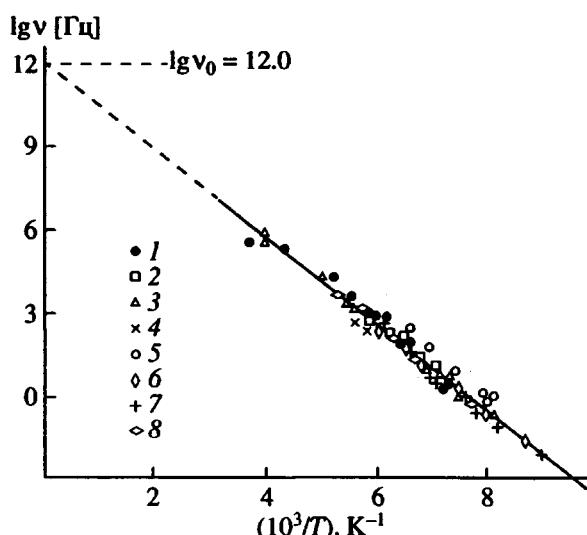


Рис. 8. Частотно-температурная зависимость  $\beta_{\text{CH}_2}$ -релаксации для линейных полимеров, содержащих в главных цепях группу  $\text{CH}_2$ : 1 – ПЭ, 2 – ПП, 3 – ПЭО, 4 – ПММА, 5 – ПС, 6 – НК, 7 – ПБ, 8 – ПВХ, по данным [4, 12, 14–23].

рехода связи  $C-C$  (например, одной группы  $\text{CH}_2$ ) и крутильно-колебательного подстраивания участков цепи, примыкающих к данной связи  $C-C$  или к данному фрагменту звена, в котором происходит преодоление барьера. Для ПЭ, линейного ПБ и других полимеров, не имеющих боковых групп, этот механизм молекулярной подвижности реализуется в неосложненном виде.

Таким образом, в отличие от многобарьерных перескоков связей  $C-C$  для сегментальной подвижности при  $\alpha$ -релаксации при  $\beta$ -релаксации происходят однобарьерные перескоки с подстраниванием ближайших связей  $C-C$  к данной связи  $C-C$  путем накопления крутильных колебаний. Поэтому размер кинетической единицы цепи, участвующей в  $\beta$ -переходе, составляет величину порядка нескольких связей  $C-C$ . Энергия активации однобарьерного перехода  $\text{CH}_2$ -группы, как известно, равна  $\sim 15$  кДж/моль, тогда как энергия активации  $\beta_{\text{CH}_2}$ -перехода составляет для полимеров, содержащих в цепи метиленовые группы, величину  $\sim 30$  кДж/моль. Это, по-видимому, связано с тем, что энергия активации включает в себя и энергию, необходимую для подстранивания ближайших связей  $C-C$ .

Из приведенных данных следует, что существует два типа процессов  $\beta$ -релаксации, связанных с внутренним вращением в главных цепях. Для первого типа, наиболее низкотемпературного, в области высоких частот перехода  $\beta$  и  $\alpha$  раздельно не существуют. Наблюдается единый  $\alpha\beta$ -процесс, впервые рассмотренный в работах Готлиба [28, 29] и теоретически обоснованный в последующих

работах [2, 30]. Для второго типа  $\beta$ -релаксаций характерно проявление этого перехода как ниже температуры динамического стеклования  $T_\alpha$  (область низких частот), так и выше ее (область высоких частот).

В линейных полимерах со сложным строением повторяющихся звеньев и с вращательными степенями свободы больше двух соответственно будут наблюдаться несколько процессов  $\beta$ -релаксации второго типа.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
2. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А. // Синтез, структура и свойства полимеров. Л.: Наука, 1989.
3. Hayler L., Goldstein M. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 11. P. 4736.
4. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
5. Johari G.P., Goldstein M. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 2372; 1971. V. 55. P. 4275.
6. Muzeau E., Johari G.P. // Chem. Phys. 1990. V. 149. № 1/2. P. 173.
7. Buchalla G., Dersch U., Götz W., Sjögren L. // J. Phys. C. 1988. V. 21. № 23. P. 4239.
8. Sauer B.B., Avakian P. // Polymer. 1992. V. 33. № 24. P. 5128.
9. Diaz-Calleja R., Rinade E., San Roman J. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 2. P. 931.
10. Boyer R.F. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 20. P. 5326.
11. Marthy S.S.N. // J. Chem. Soc., Farady Trans. II. 1989. V. 85. № 6. P. 581.
12. Бартенев Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 6. С. 995.
13. Бартенев Г.М., Сидорова Т.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 8. С. 598.
14. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Е.Ю., Карадашиова Н.Ю., Тулинова В.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1659.
15. Бартенев Г.М., Алигулиев Р.М., Хитеева Д.М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2003.
16. Бартенев Г.М., Алигулиев Р.М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1842; 1984. Т. 26. № 6. С. 1236.
17. Бартенев Г.М., Шут Н.И., Касперский А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 5. С. 328.
18. Бартенев Г.М., Дакин В.И., Лазоренко М.В., Свентицкий Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1625.
19. Бартенев Г.М., Шут Н.И., Баглюк С.В., Рупышев В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2294.
20. Bartenev G.M., Lomovskoj V.A., Sinicina G.M. // Plaste Kautsch. 1992. B. 39. № 12. S. 405.
21. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 629.
22. Бартенев Г.М., Синицына Г.М., Бартенева А.Г., Ломовская Н.Ю. // Высокомолек. соед. 1996. Т. 38. № 8. С. 1302.
23. Бартенев Г.М., Тулинова В.В., Даниленко Г.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 2. С. 6.
24. Cavaille J.Y., Etienne S., Perez J., Monnerie L., Johari G.P. // Polymer. 1986. V. 27. P. 549.
25. Johari G.P. // J. Molec. Liq. 1987. V. 36. P. 255.
26. Готлиб Ю.Я. // Релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бартенева Г.М., Зеленева Ю.В. Л.: Химия, 1972. С. 7.
27. Григорьева Ф.П., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 5. С. 962.
28. Готлиб Ю.Я. // Физика твердого тела. 1964. Т. 6. № 12. С. 2938.
29. Gotlib Yu. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1968. С. 3365.
30. Gotlib Yu. // Non-Crystalline Solids. 1994. V. 172–174. P. 855.

### On the $\beta$ -Relaxation Transitions in Linear Polymers Associated with Inner Rotation in the Main Chains

G. M. Bartenev and A. G. Barteneva

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

**Abstract**—Linear polymers rarely have repeating units with only one fragment with inner rotation of the C–C bond in the main chain and, correspondingly, only one process of [ $\beta$ ]-relaxation associated with inner rotation. When the repeating units have two or more different fragments with inner rotation, several  $\beta$ -relaxation transitions of this type are observed. A marked contribution to segmental mobility and chain flexibility is provided by a low-temperature process for which, in the high-frequency region, two situations are observed. The first situation takes place when the  $\alpha$ - and  $\beta$ -relaxation transitions approach each other but do not coincide. In the second case, at a certain high frequency, the  $\beta$ -relaxation time becomes equal to the  $\alpha$ -relaxation time, and both processes do not exist separately. With decreasing temperature, at a certain point  $D$ , this coupled  $\alpha\beta$ -process splits, and the  $\beta$ -relaxation temperature is lower than the  $\alpha$ -relaxation temperature. Other types of the  $\beta$ -relaxation transitions observed at lower frequencies behave in different way. Depending on the frequency, they occur at temperatures either below or above the  $\alpha$ -relaxation temperature, and the corresponding frequency–temperature diagrams show the intersection points. This behavior is observed independently of the presence of side groups in polymer chains. When a linear polymer has side groups, they affect the rate of both  $\alpha$ - and  $\beta$ -relaxation transitions of the above-mentioned type.