

УДК 541.64:539.199

О СТРУКТУРНОМ ПРОИСХОЖДЕНИИ СВЕРХМЕДЛЕННОЙ ДИНАМИКИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРАХ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

© 2002 г. Г. М. Бартенев, В. А. Ломовской

Институт физической химии Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 11.10.2001 г.
Принята в печать 07.03.2002 г.

Линейные аморфные полимеры по данным рэлей-брюллюэновского светорассеяния, фотонной корреляционной спектроскопии и нейтронной спектроскопии характеризуются долгоживущими флуктуациями плотности с корреляционными линейными размерами 300–2000 Å. По данным релаксационной спектрометрии (динамической механической спектроскопии) выше T_g на высокоэластическом плато полимера наблюдаются сверхмедленные λ -релаксационные процессы, связанные с распадом микрообъемных физических узлов молекулярной сетки. Оценка размеров узлов по порядку величины совпадает с размерами, регистрируемыми методами спектроскопии. Из этого следует, что узлы молекулярной сетки, играющие существенную роль в λ -релаксационных процессах, по своему структурному происхождению являются большими долгоживущими флуктуациями плотности, время распада которых соответствует временам λ -релаксаций. Флуктуации плотности в процессе сегментальной α -релаксации принципиально отличаются от флуктуаций плотности в λ -процессах релаксации. Если первые связаны с флуктуациями разрежения (с образованием свободного объема), то вторые – с уплотнениями и с уменьшением свободного объема. Для α -релаксации характерны зависимость энергии активации U_α от температуры и неэкспоненциальный закон релаксации, тогда как для λ -процессов релаксации – независимость энергии активации U_λ от температуры и экспоненциальный закон релаксации.

ВВЕДЕНИЕ

До сих пор есть много неясного в молекулярной трактовке природы сверхмедленных λ -процессов релаксации, наблюдавшихся в аморфных линейных полимерах при температурах выше T_g . В стеклообразном состоянии для таких полимеров характерное значение модуля сдвига $G_0 \sim 10^3$ МПа. С повышением температуры при выходе полимера на высокоэластическое плато сегментальная подвижность, ответственная за α -релаксацию, становится высокой и на первый план выходит сверхмедленная λ -релаксация. Соответственно модуль сдвига $G(t)$ резко снижается и практически стабилизируется в интервале температур вплоть до перехода полимера в вязкотекущее состояние. Типичные значения нединамического модуля сдвига на плато составляют 0.1–1.0 МПа. Такое же поведение характерно и для комплексного динамического модуля сдвига $G^*(\omega)$, зависящего от частоты ω . При

релаксационных переходах наблюдаются пики механических потерь, которые характеризуются модулем механических потерь $G''(\omega)$ или фактором потерь $\tan \delta = G''(\omega)/G'(\omega)$, где $G'(\omega)$ – модуль упругости.

Обычно температура любого релаксационного перехода при динамической механической релаксации определяется по положению соответствующего пика потерь. Переход полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние связан с α -процессом релаксации, причем соответствующая температура перехода T_α зависит от частоты.

Релаксационные свойства линейных полимеров на высокоэластическом плато часто объясняют существованием молекулярной сетки, образованной долгоживущими физическими узлами. Такие узлы ответственны за проявление релаксационных

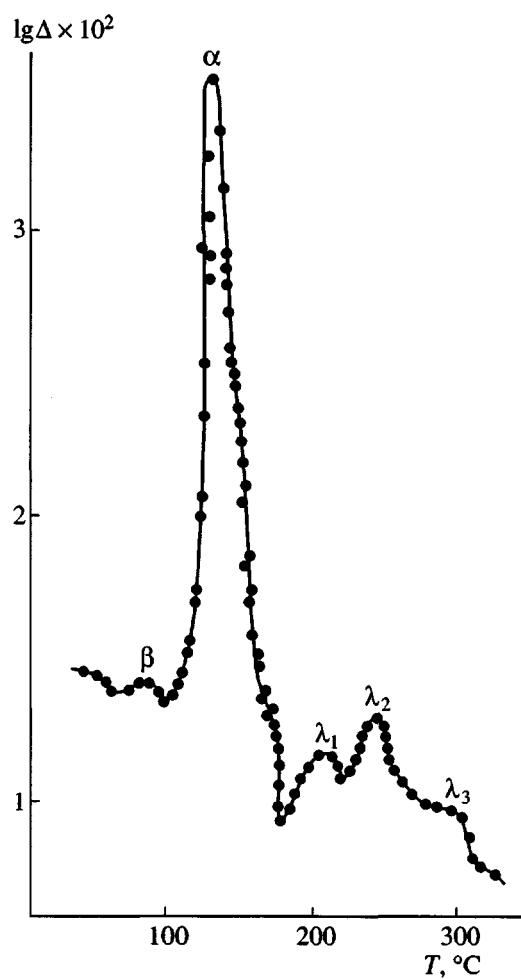


Рис. 1. Спектр внутреннего трения ПММА ($M_w = 5 \times 10^5$, $T_g = 122^\circ\text{C}$) при частоте $v = 0.2$ Гц. Δ – логарифмический декремент затухания. Данные работы [13].

и высокоэластических свойств аналогично тому, как это происходит в сшитых эластомерах, где узлами служат химические связи. Однако вопрос о структуре долгоживущих физических узлов молекулярной сетки и природе соответствующих λ -процессов релаксации в линейных полимерах до сих пор остается дискуссионным.

Обычно рассматривают феноменологические модели полимерных сеток, в которых физическим узлам приписываются большие времена жизни без реальных представлений о строении этих узлов. Представления о таких узлах как о зацеплениях между линейными макромолекулами подвергаются все большей критике. Отчасти это связано с тем, что такие образования имеют топологическую, а не энергетическую природу. Поэтому они лабильны и не могут быть долгоживущими узлами [1–3].

Сетки в полярных линейных полимерах (ПММА, ПАН, ПС, ПВХ) могут быть образованы физическими узлами, обусловленными диполь-дипольными связями [4]. Их распад при повышении температуры связан с энергетическими затратами и приводит к π -релаксационным переходам, не являющимся, как правило, сверхмедленными процессами [4]. В неполярных полимерах узлы такого типа отсутствуют, но λ -процессы релаксации отчетливо наблюдаются. В связи с этим в работах [1, 5–9] было высказано предположение, что узлами молекулярной сетки в данном случае служат долгоживущие микрообъемные узлы – ассоциаты флуктуационного происхождения, включающие большое число сегментов полимера.

Основная цель работы – сопоставить данные релаксационной спектрометрии полимеров о природе λ -узлов молекулярной сетки и происхождении сверхмедленных процессов релаксации с имеющимися в настоящее время прямыми структурными данными, полученными различными спектроскопическими методами.

ДАННЫЕ РЕЛАКСАЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

В работах [1, 2, 7, 10] было высказано предположение, что долгоживущими физическими узлами, ответственными за сверхмедленные процессы релаксации на высокоэластическом плато эластомеров, являются ассоциаты сегментов. Подобные флуктуационные структуры включают большое число сегментов и поэтому имеют большие времена жизни. Такие образования с размерами порядка десятков нанометров не имеют четко выраженных фазовых границ, что сильно затрудняет их наблюдение структурными методами [11].

Обычно на высокоэластическом плато на спектрах внутреннего трения линейных полимеров в области низких частот наблюдается три или большее число максимумов механических потерь [1, 10, 12]. Schmieder и Wolf [12] наблюдали для ПИБ три пика потерь ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ – в наших обозначениях). Происхождение этих релаксационных переходов Schmieder и Wolf не объяснили, но их результаты в последующем были подтверждены в ряде других работ [1, 10]. В дальнейшем оказалось, что λ -пики отчетливо наблюдаются для ПММА [13] (рис. 1), а также для ПВХ [14] и других аморфных полимеров выше T_g [15].

Анализ полученных данных в работах [1, 10] привел к следующим выводам.

Процессы λ -релаксации характеризуются временами релаксации, температурная зависимость которых подчиняется экспоненциальному закону

$$\tau_\lambda = B_\lambda \exp(U_\lambda/kT), \quad (1)$$

где энергия активации U_λ практически не зависит от температуры (рис. 2, 3).

Для ПВХ [16] измерения параметров λ -переходов проведены в интервале от температуры стеклования $T_g = 68^\circ\text{C}$ до температуры химического распада ($\sim 180^\circ\text{C}$) при различных частотах $v = 10^{-3}-10^2 \text{ Гц}$. Частотно-температурная диаграмма, приведенная на рис. 2, свидетельствует о том, что данные для процессов λ -релаксации аппроксимируются линейными зависимостями во всем интервале температур выше T_g . Эти данные соответствуют энергии активации $U_\lambda = 59 \text{ кДж/моль}$, не зависящей от температуры. Кроме того, эксперимент показывает, что величина U_λ для всех трех λ -процессов (λ_1, λ_2 и λ_3) одна и та же (прямые 1, 2 и 3 на рис. 2 параллельны). В отличие от этого, α -релаксация в ПВХ характеризуется явно нелинейной зависимостью (рис. 2, кривая 4), что указывает на сильно выраженную температурную зависимость энергии активации U_α (при $T_g = 68^\circ\text{C}$ $U_\alpha = 89.5 \text{ кДж/моль}$).

Отсюда следует, что α -релаксация в ПВХ характеризуется температурной зависимостью энергии активации при относительно малом значении предэкспонента B_α ($5 \times 10^{-12} \text{ с} \pm 20\%$), а λ -релаксация – отсутствием в пределах ошибок измерений температурной зависимости энергии активации U_λ при больших значениях коэффициентов B_λ (3.2×10^{-8} , 3.2×10^{-7} и $2.5 \times 10^{-6} \text{ с}$ соответственно для λ_1, λ_2 и λ_3 -процессов).

Для ПММА исследования релаксационных переходов проведены в интервале температур от $T_g = 109^\circ\text{C}$ до температуры химического распада, составляющей $\sim 180-200^\circ\text{C}$ (рис. 3). ПММА характеризуется $U_\lambda = 80 \text{ кДж/моль}$ и $B_\lambda = 1.6 \times 10^{-8}$, 6.1×10^{-8} и $2 \times 10^{-7} \text{ с}$ для λ_1, λ_2 и λ_3 -процессов релаксации, а также $U_\alpha = 101 \text{ кДж/моль}$ при T_g . Результаты для ПММА [17] подтверждают выводы, полученные для ПВХ.

Предэкспоненциальные коэффициенты B_λ отличаются по величине для различных λ -процессов релаксации в одном и том же полимере [15]. При этом для полимеров коэффициенты B_λ , находящиеся в диапазоне $10^{-3}-10^{-8} \text{ с}$, значительно отличаются по величине от коэффициентов B_i для других процессов релаксации [1]. Так, для химической δ_{C} -релаксации – термохимическим распадом связей

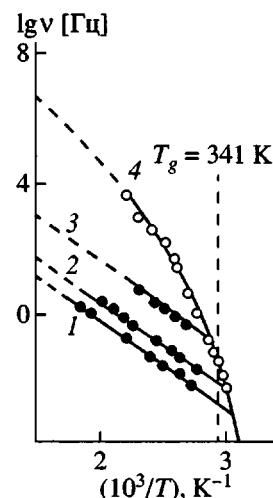


Рис. 2. Частотно-температурная диаграмма релаксационных переходов в ПВХ ($M_w = 10^5$, $T_g = 68^\circ\text{C}$): 1 – λ_3 , 2 – λ_2 , 3 – λ_1 и 4 – α . Данные динамической механической спектроскопии [16].

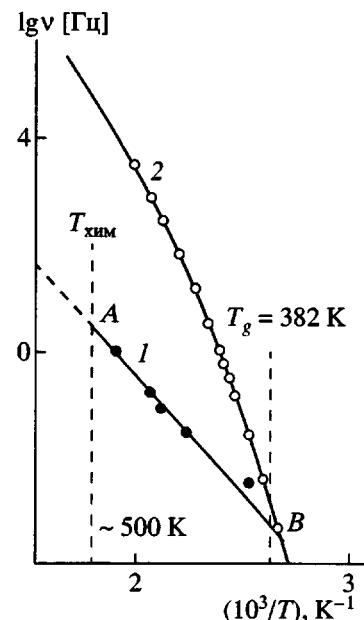


Рис. 3. Частотно-температурная диаграмма релаксационных переходов в ПММА ($M_w = 5 \times 10^6$, $T_g = 109^\circ\text{C}$): 1 – λ_3 и 2 – α . Данные динамической механической спектроскопии [17].

С–С в главных цепях для карбоцепных линейных полимеров $B_{\text{C-C}} = 3.2 \times 10^{-14} \text{ с}$, для процесса β_{CH_2} -релаксации (вращательная подвижность группы CH_2 в главной цепи [18]) – $B_\beta = (1.6-2.0) \times 10^{-13} \text{ с}$, а для α -релаксации (сегментальная подвижность) – $B_\alpha = 5 \times 10^{-12} \text{ с}$ (гибкоцепные полимеры).

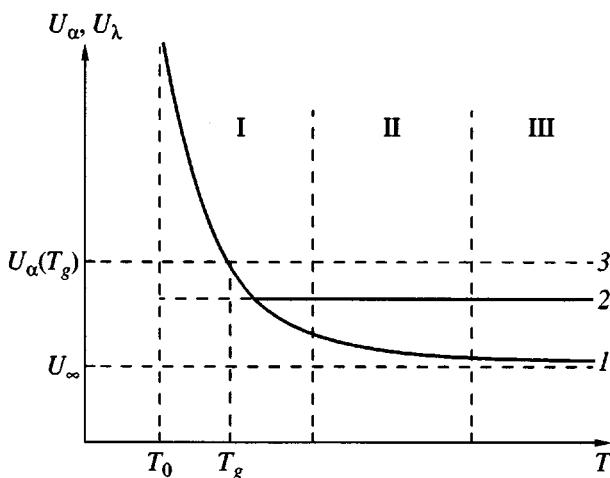


Рис. 4. Типичные температурные зависимости энергии активации α -процесса релаксации U_α (1), энергии активации λ -релаксации U_λ (2), а также энергии активации α -релаксации при температуре стеклования $U_\alpha(T_g)$ (3) в линейных полимерах. T_0 – температура Фогеля, U_∞ – энергия активации сегментальной подвижности при предельно высокой температуре. I – область стеклования, II – область λ -переходов, III – область химического распада полимера.

Представляет интерес сравнение данных по энергиям активации α -релаксации U_α и λ -релаксации U_λ . Для α -релаксации U_α зависит от температуры по уравнению Фогеля–Фульчера–Таммана

$$U_\alpha = U_\infty / (1 - T_0/T),$$

где U_∞ и T_0 – константы.

Схематически эта зависимость показана на рис. 4 (кривая 1). На этом же рисунке величина U_λ представлена прямой 2, а энергия активации при температуре стеклования $U_\alpha = U_\alpha(T_g)$ – прямой 3. Здесь под T_g понимается стандартная температура стеклования [1], соответствующая времени релаксации $\tau_\alpha = 3 \times 10^2$ с и обычно измеряемая тепловыми методами (теплоемкость, тепловое расширение) при стандартной скорости нагревания образца $W = 2$ град/мин.

В качестве примера можно привести наши данные для констант U_∞ и T_0 . В случае ПВХ $T_0 = 198$ К и $U_\infty = 37.5$ кДж/моль [16]. При этом $T_g = 341$ К и $U_\alpha(T_g) = U_\infty / (1 - T_0/T_g) = 89.5$ кДж/моль. Это же значение $U_\alpha(T_g)$ получается по формуле Бартенева–Сандитова $U_\alpha(T_g) = 0.263T_g$ кДж/моль.

В случае ПММА $T_0 = 250$ К, $U_\infty = 38$ кДж/моль и $T_g = 382$ К [17]. Расчет по обеим формулам дает $U_\alpha(T_g) = 101$ кДж/моль.

Как видно из рис. 4, в области наблюдения λ -переходов U_α (кривая 1) меньше, чем U_λ (прямая 2). В результате можно записать $U_\alpha < U_\lambda < U_\alpha(T_g)$, где U_λ и $U_\alpha(T_g)$ – константы, а U_α – величина, слабо изменяющаяся в области наблюдения λ -переходов на высокоэластическом плато.

Применительно к ПВХ и ПММА схема, приведенная на рис. 4, выглядит следующим образом. Не зависящие от температуры энергии активации U_λ соответственно равны 60 и 80 кДж/моль, а изменяющаяся с температурой энергия активации U_α на высокоэластическом плато для этих полимеров составляет 40–50 кДж/моль. Таким образом, энергия активации λ -процессов, ответственная за подвижность “связанных”, входящих в λ -узлы сегментов, на 20–30 кДж/моль больше, чем энергия активации α -процесса на высокоэластическом плато, ответственная за подвижность “свободных” сегментов в полимерных цепях, не входящих в λ -узлы физической сетки.

Как уже отмечалось, значения коэффициентов B_λ для различных линейных полимеров находятся в широких пределах от 10^{-8} с до 10^{-3} с. Наибольшие значения B_λ (10^{-5} – 10^{-3} с) относятся к полимерам, состоящим из цепей без боковых групп (ПЭ, цис-1,4-полиизопрен, линейные полибутадиены и ПВХ), а наименьшие значения B_λ (10^{-8} – 10^{-5} с) – к полимерам, цепи которых содержат боковые группы (бутадиен-нитрильные каучуки, бутадиен-стирольные каучуки, полизобутилен, ПММА, ПС и другие).

Так как энергии активации U_λ и U_α близки по порядку величины, различие в скоростях релаксации для λ - и α -процессов объясняется в основном различием в значениях коэффициентов B_λ и B_α . Для второй группы полимеров, например, отношение B_λ/B_α изменяется от 2×10^3 до 5×10^6 .

Близость значений U_λ и U_α указывает на то, что кинетическими единицами в λ -процессах, связанными с молекулярной подвижностью, являются те же сегменты, что и в случае α -процесса релаксации, но реализующие свою подвижность в ассоциатах (λ -узлах сетки). Таким образом, в α - и λ -процессах в качестве кинетических единиц выступают “свободные” и “связанные” сегменты. Значительное различие в величинах B_α и B_λ свидетельствует о том, что B_λ соответствует микробъемным наноассоциатам, состоящим из относительно большого числа связанных сегментов. Чем больше сегментов входит в λ -узел сетки, тем больше коэффициент B_λ и время релаксации τ_λ .

Так как U_λ не зависит не только от температуры, но и от числа сегментов, входящих в λ -узел (для λ_1 , λ_2 и λ_3 -переходов U_λ имеет одно и тоже значение при различных значениях B_λ), величина τ_λ зависит от числа сегментов в λ -узлах только через константу B_λ .

Большое время жизни микрообъемного физического узла – ассоциата связано с тем, что распад такого узла происходит не спонтанно, а последовательно во времени – путем отрыва связанных сегментов и их перехода в полимерную матрицу, состоящую из свободных сегментов.

В дальнейшем будет иметься в виду представленная двухструктурная модель аморфных полимеров, демонстрирующая существование полимерной матрицы из свободных сегментов, и микрообъемных ассоциатов, состоящих из связанных сегментов и играющих роль узлов молекулярной сетки.

Очевидно, что материал λ -узлов является более плотным структурным компонентом полимера. Этот компонент размещается в относительно небольшой доли объема полимера. По данным электронографии [10, 19], в линейных полимерах более плотные области – домены занимают ~20% объема. В работе [20] показано, что в *цис*-1,4- и 1,2-полибутадиенах существуют уплотненные микрообласти типа надсегментальных структур, занимающие до 10% объема полимера. В эти микрообласти растворители и пластификаторы не проникают. В некоторых работах надсегментальные структуры рассматриваются как плотно упакованные кластеры, а межкластерное пространство – как матрица [21, 22].

В работе [3] наряду с концепцией топологических зацеплений обсуждается более реалистическая картина физических узлов как локальных когезионных образований нематического типа, что является одним из вариантов наших представлений о λ -узлах. По расчетам автора когезионные узлы занимают 3–5% объема полимера. Если цифру 20% следует считать завышенной, а величину 3–5% – заниженной, то как наиболее реалистичную следует рассматривать цифру ~10%.

Автор работы [3] подчеркивает принципиальное отличие топологических зацеплений (стериических узлов) от когезионных узлов. Оно состоит в том, что первые не связаны, а вторые связаны с энергетической динамикой.

Данные работ [23, 24] подтверждают также, что в аморфной фазе полимеров имеются жесткие и мягкие составляющие. Жесткая составляющая занимает малую долю объема полимера и не

участвует в скачке теплоемкости ΔC_p при переходе через температуру стеклования T_g . Это значит, что при переходе полимера через T_g подвижность связанных сегментов не проявляется. Она реализуется только выше T_g при λ -переходах на высокоэластическом плато.

В работах [1, 10] мультиплетность λ -переходов объяснялась наличием в структуре линейного полимера долгоживущих микрообъемных физических узлов – ассоциатов с различной внутренней структурой. Известно, что полимеры в твердом состоянии могут находиться в виде структур с параллельной кристаллической (нематической) укладкой цепей, складчатых и глобуллярных структур. В аморфном состоянии ниже температуры кристаллизации флуктуации могут приводить к образованию относительно упорядоченных микрообластей, структуры которых приближаются к трем указанным выше [2, 25–27]. Эти три формы флуктуаций могут сосуществовать в аморфном полимере в виде трех типов λ -узлов. В образовании больших флуктуационных структур трех типов участвуют сегменты, что объясняет одинаковое значение U_λ для трех λ -переходов.

Надо отметить, что в настоящее время нет достаточно четких представлений о внутренней структуре микрообъемных λ -узлов. Поэтому уточнение данного вопроса требует применения различных структурных методов.

ДАННЫЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ СТРУКТУРНЫХ МЕТОДОВ

Флуктуации плотности в полимерах выше T_g измеряются различными спектроскопическими методами, такими как нейтронная спектроскопия (квазиупругое рассеяние нейtronов), фотонная корреляционная спектроскопия и рэлей-брillлюэновское светорассеяние. В обзоре [28] показано, что наряду с быстрой релаксацией (α -релаксацией) выше T_g наблюдается медленная релаксация с временами релаксации τ_λ , в 10^5 – 10^8 раз большими, чем τ_α – время быстрой α -релаксации.

Быстрая релаксация подчиняется известной неэкспоненциальной корреляционной функции Колърауша–Вильямса–Уоттса

$$\varphi(t) = \exp[-(t/a)^b], \quad (2)$$

где b – параметр ширины релаксационного спектра, равный ~0.4–0.5, а константа a характеризует температурную зависимость функции релаксации $\varphi(t)$. Для медленной релаксации (λ -релаксации) параметр $b = 0.98 \sim 1.0$, что соответствует экспоненциальному закону релаксации.

Быстрая релаксация характеризуется температурной зависимостью времени релаксации τ_α , описываемой уравнением Фогеля–Фульчера–Гаммана

$$\tau_\alpha = B_\alpha \exp[(U_\alpha/k)/(T - T_0)] = B_\alpha \exp(U_\alpha/kT) \quad (3)$$

Здесь U_α – энергия активации, зависящая от температуры. Медленная λ -релаксация подчиняется уравнению (1), в котором U_λ – энергия активации, не зависящая от температуры.

Из этого следует вывод, что данные по динамике быстрых и медленных релаксационных процессов в линейных полимерах, полученные методами релаксационной спектрометрии и методами нейтронной и оптической спектроскопии, согласуются. Особенно информативна фотонно-корреляционная спектроскопия [28], позволяющая непосредственно наблюдать крупномасштабные флюктуации и медленные моды релаксации порядка $\tau \sim 10^3$ с.

Спектроскопическими и другими методами [28, 29] для α -процесса релаксации были оценены размеры локальных флюктуаций разрежения с образованием свободного объема. Их корреляционная длина при T_g составляет 30–40 Å, что соответствует объему 43×10^{-20} см³, включающему 50–100 сегментов (объем сегмента составляет $\sim 10^{-21}$ см³). Такие флюктуации разрежения характерны для α -релаксации и процесса стеклования [30].

В рэлей-брюллюэновском спектре полимера выше T_g наблюдается пик сверхрассения, возникающий в результате рассеяния света на флюктуациях плотности. Этот пик позволяет судить о размерах областей флюктуаций [28]. Наряду с флюктуациями разрежения с корреляционной длиной 30–40 Å спектроскопическими методами наблюдаются и крупномасштабные долгоживущие флюктуации уплотнения с корреляционной длиной от 300 до 2000 Å, которые могут быть истолкованы как микрообъемные λ -узлы молекулярной сетки. Согласно работе [31], в концентрированных растворах полимеров также возникают ассоциаты и соответствующие молекулярные сетки в связи с большими флюктуациями концентраций полимера, масштаб которых составляет 2000 Å или больше. Время жизни этих ассоциатов τ достигает порядка 4×10^4 с.

Важно отметить, что флюктуации разрежения (α -релаксация) и крупномасштабные флюктуации уплотнения (λ -процессы релаксации) статистически независимы и поэтому не влияют друг на друга [28].

Спектроскопические методы дают для размеров крупномасштабных флюктуаций корреляци-

онную длину $\xi = 300\text{--}2000$ Å или объемы $\xi^3 = 2.7 \times 10^{-17}\text{--}8 \times 10^{-15}$ см³. Эти объемы включают большое число N сегментов, и можно предположить, что наблюдаемые крупномасштабные флюктуации плотности с большими временами жизни образуют в полимерах в высокоэластическом состоянии λ -узлы физической сетки.

Если объем сегмента, включающего участок полимерной цепи из 20–30 связей C–C считать равным $V_s = 0.8 \times 10^{-21}$ см³, то число сегментов $N = \xi^3/V_s$ по спектроскопическим данным будет находиться в пределах $3.4 \times 10^4\text{--}1 \times 10^7$ сегментов.

Если принять концепцию двухструктурной модели (в которой один из компонентов представляется собой полимерную матрицу, а другой – микрообъемные λ -узлы), а также предложенный механизм распада λ -узлов, то можно попытаться оценить число сегментов N в λ -узлах и сравнить его затем с данными спектроскопических методов.

Очевидно, что чем больше число N сегментов, составляющих λ -узел, тем больше время жизни узла, следовательно, тем больше время релаксации $\tau_\lambda \sim N$. Это предположение подтверждается экспериментом. Так, энергия активации λ -процессов в ПВХ одна и та же для λ_1 , λ_2 или λ_3 релаксационных переходов с различными значениями $\tau_\lambda = B_\lambda \exp(U_\lambda/kT)$ и B_λ (рис. 2). Иначе говоря, τ_λ зависит от N только через константу B_λ , которая не зависит от температуры, но зависит от N :

$$B_\lambda = CN$$

При $N = 1$ узлы уже не образуются и двухструктурная модель переходит в одноструктурную. В этом случае сегментальная подвижность и время релаксации характеризуется не величиной B_λ , а коэффициентом $B_\alpha \ll B_\lambda$. При замене (при $N = 1$) константы B_λ на B_α получим $C = B_\alpha$. В результате имеем $B_\lambda = B_\alpha N$ или $N = B_\lambda/B_\alpha$.

Линейные полимеры характеризуются значениями B_λ от 10^{-8} до 10^{-3} с и $B_\alpha \approx 5 \times 10^{-12}$ с [1]. Им соответствуют величины N от 2×10^3 до 2×10^8 или линейные размеры λ -узлов от 120 до 5500 Å. Как видно, эти релаксационные данные согласуются с приведенными выше спектроскопическими данными.

Для отдельных конкретных полимеров числа сегментов N находятся в более узких пределах, чем $2 \times 10^3\text{--}2 \times 10^8$. Например, в случае ПВХ для λ_1 -перехода $N = 6.4 \times 10^3$, а для λ_3 -перехода $N = 5 \times 10^5$, т.е. N лежит в интервале $6.4 \times 10^3\text{--}5 \times 10^5$. Для ПММА N находится в интервале $3.2 \times 10^3\text{--}4 \times 10^4$. Этим интервалам N соответствуют линей-

ные размеры λ -узлов от 172 до 730 Å для ПВХ и от 140 до 320 Å для ПММА, которые по порядку величины близки к размерам, оцененным спектроскопическими структурными методами (300–2000 Å).

В публикациях [1, 18] показано, что отношение предэкспоненциальных коэффициентов B_α/B_β для гибкоцепных полимеров, равное 25–30, соответствует 20–30 связям C–C в сегменте. Здесь $B_\beta = (1.6–2.0) \times 10^{-13}$ с – предэкспоненциальный коэффициент для мелкомасштабного процесса релаксации ниже T_g , связанного с вращательной подвижностью групп CH₂ в повторяющейся единице полимерной цепи (по физическому смыслу B_β – это период кривых колебаний C–C-связи $\tau_0 \sim 10^{-13}$ с).

Таким образом, структурными и релаксационными методами показано, что сверхмедленные λ -релаксационные процессы связаны с существованием молекулярных сеток с микрообъемными λ -узлами – ассоциатами флуктуационной природы, имеющими более высокую плотность, чем матрица. Линейные размеры λ -узлов находятся в интервале 100–2000 Å.

Процесс α -релаксации, быстро протекающий выше T_g , характеризуется большой подвижностью свободных сегментов, инициированной флуктуациями разрежения с образованием свободного объема. Корреляционные размеры областей флуктуации разрежений соответствуют числу сегментов N порядка 100 [29, 30]. Различие в скоростях α - и λ -процессов связано с тем, что α -релаксация обусловлена флуктуациями разрежения с увеличением свободного объема, а сверхмедленная λ -релаксация – распадом физических микрообъемных узлов, возникающих в результате больших долгоживущих флуктуаций уплотнения, и уменьшением свободного объема. Таким образом, флуктуации плотности в λ -процессах отличаются от флуктуаций в α -процессах как знаком, так и размерами областей флуктуаций.

Недавно опубликованная работа [32] о сверхмедленных процессах релаксации в расплавах ПЭО, являющегося аморфно-кристаллическим полимером, подтвердила результаты, полученные на аморфных полимерах. В этой работе методом фотонной корреляционной спектроскопии наблюдались два медленных процесса релаксации, связанных с крупномасштабными флуктуациями плотности, которые можно отнести к λ -процессам. Авторы визуально наблюдали флуктуации плотности в виде долгоживущих пятен при рассеянии

света, что воспринималось как нестабильная грубо зернистая структура полимера. Эти медленные процессы релаксации наблюдались как две моды автокорреляционной функции релаксации с параметром ширины распределения времен релаксации $b \approx 1$, что свидетельствует о экспоненциальном характере релаксации, типичном для λ -процессов релаксации.

ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ НА СПЕКТРЫ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ λ -ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ

Эксперимент показывает, что при больших и малых частотах λ -переходы могут не наблюдаться на спектрах внутреннего трения. Это связано с тем, что при больших частотах λ -пика смещаются в область температур выше T_D – границы интенсивной термодеструкции полимера. При малых частотах λ -пика смещаются в область α -пика и поглощаются этим мощным пиком. Особенность λ -процессов релаксации связана с тем, что скорость смещения λ -пиков при изменении частоты велика по сравнению с таковой для других релаксационных переходов. Объясняется это тем, что для процессов λ -релаксации характерны относительно большие коэффициенты B_λ .

Условием наблюдения релаксационного пика является выполнение соотношения релаксационного резонанса $2\pi v\tau_i = c_i$, где v – частота, τ_i – время релаксации, зависящее от температуры, c_i – безразмерная константа: $c_i \sim 1$ для мелкомасштабных релаксационных процессов и $c_i \sim 10$ для α - и λ -процессов релаксации [1].

Для λ -переходов замена $\tau_\lambda = c_i/2\pi v$ в уравнении (1) приводит к эквивалентному уравнению, которое связывает частоту v и температуру перехода T_λ , соответствующую пику механических потерь.

$$\lg v = \lg v_0 - U_\lambda / 2.3kT_\lambda \quad (4)$$

Здесь $v = c_i/2\pi\tau_\lambda$, $v_0 = c_i/2\pi B_\lambda$ – константа.

Отсюда следует, что

$$T_\lambda = (U_\lambda / 2.3k) / [\lg v_0 - \lg v], \quad (5)$$

а производная T_λ по $\lg v$, характеризующая скорость смещения λ -пика при изменении частоты, равна

$$dT_\lambda/d\lg v = (U_\lambda / 2.3k) / \left[\lg \left(\frac{c_i}{2\pi B_\lambda} \right) - \lg v \right]^2 \quad (6)$$

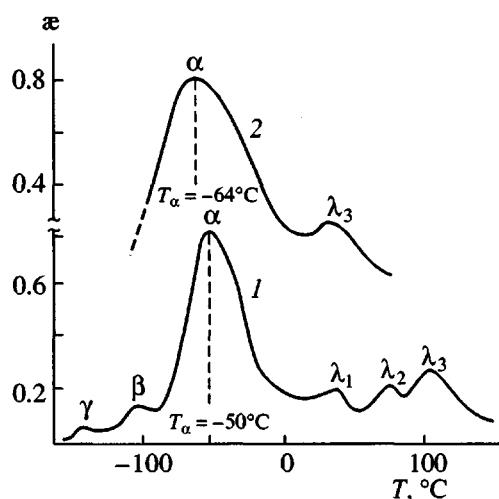


Рис. 5. Спектры внутреннего трения полиизобутилена, построенные по данным [12], при частоте $v = 1.1$ (1) и 3.2×10^{-3} Гц (2).

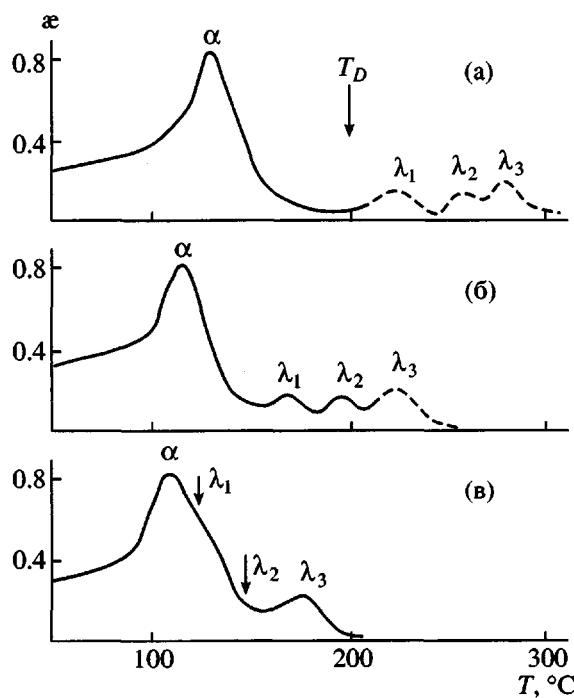


Рис. 6. Спектры внутреннего трения ПММА ($M_w = 5 \times 10^6$, $T_g = 109^\circ\text{C}$) в области высоких температур при частотах $v = 3.2 \times 10^{-1}$ (а), 3.5×10^{-2} (б) и 3.5×10^{-3} Гц (в). Данные работы [17]. Температура динамического стеклования T_α при указанных частотах соответственно равна 132, 119 и 110°C . α – коэффициент механических потерь.

Для α -перехода энергия активации $U_\alpha(T)$ зависит от T и для расчетов следует применять уравнение (3). В этом случае вместо уравнения (4) имеем

$$\lg v = \lg v_0 - U_\infty / 2.3k (T_\alpha - T_0), \quad (7)$$

где $v_0 = c_i / 2\pi B_\alpha$, и температура динамического стеклования $T_\alpha = T_0 + (U_\infty / 2.3k) / [\lg v_0 - \lg v]$. Соответствующая производная равна

$$dT_\alpha / d \lg v = (U_\infty / 2.3k) / \left[\lg \left(\frac{c_i}{2\pi B_\alpha} \right) - \lg v \right]^2 \quad (8)$$

Здесь $c_i = 10$, $B_\alpha = 5 \times 10^{-12}$ с, а U_∞ и T_0 – материальные константы полимера.

Как видно из формул (6) и (8), чем больше коэффициент B_λ или B_α , тем больше смещение температуры перехода при изменении частоты. Так как B_λ значительно превышает B_α , то смещение T_λ будет заметно большим, чем смещение температуры T_α .

С увеличением частоты спектр внутреннего трения смещается к высоким температурам. Для ПИБ и ПММА это иллюстрируется спектрами на рис. 5 и 6. Спектры построены по данным работ [12, 17] в координатах $\alpha - T$, где α – коэффициент механических потерь, рассчитанный нами из логарифмического декремента затухания Δ по формуле $\alpha = 1 - \exp(2\Delta)$ [1, с. 112]. Величина α представляет собой долю рассеянной энергии за цикл деформации: она равна нулю при $\Delta = 0$ и единице (100% рассеянной энергии) при $\Delta = \infty$.

Для ПИБ, согласно расчету, при изменении частоты на порядок λ -пики смещаются на ~ 30 К, тогда как α -пик сдвигается при этом на ~ 6 К. Для ПММА расчетные смещения составляют 50–60 К и 10–11 К соответственно. Эти результаты согласуются с экспериментальными данными. Таким образом, λ -пики смещаются намного сильнее, чем α -пик, а это приводит к поглощению λ -пиков более мощным α -пиком при низких частотах.

Например, на рис. 5 видно, что для ПИБ для $v = 1$ Гц наблюдается три λ -пика, а в области низких частот 10^{-2} – 10^{-3} Гц – только один пик, расположенный рядом с α -пиком. Пики λ_1 и λ_2 попадают в область мощного α -пика и поглощаются им.

Из рис. 6 видно, что у ПММА в области частот 3.5×10^{-2} Гц имеется три λ -пика выше α -перехода, а при частоте 3.5×10^{-3} Гц – только один пик, а именно λ_3 -пик. При относительно больших частотах $\sim 3.2 \times 10^{-1}$ Гц, по нашим расчетам, три λ -пика должны сместиться в область температур выше 200°C . Этот участок спектра не реализуется, так как в этой области полимер подвергается термохимической деструкции.

Данные позволяют объяснить, почему различные авторы, проводя исследования релаксационных свойств полимеров, получали спектры либо с

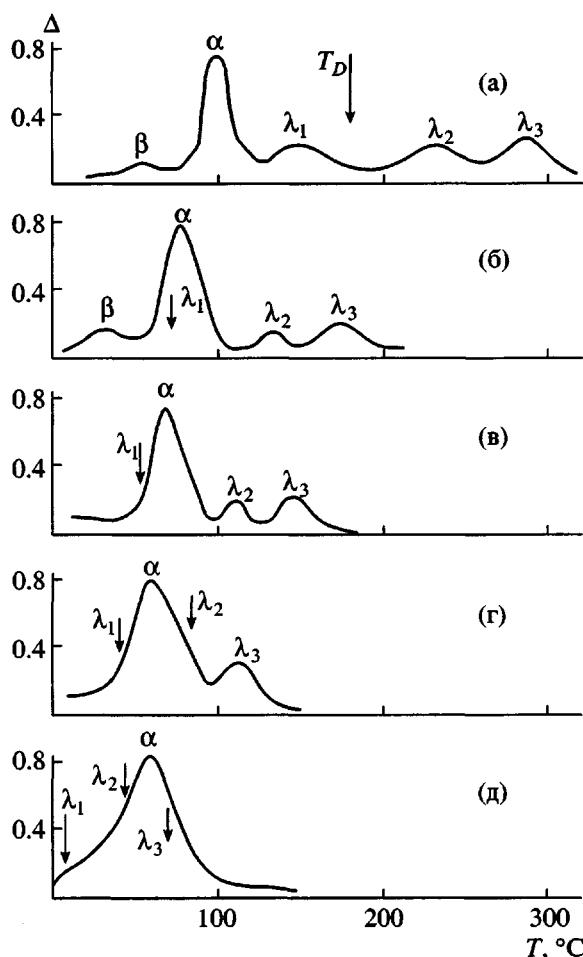


Рис. 7. Спектры внутреннего трения ПВХ ($M_w \sim 10^5$, $T_g = 68^\circ\text{C}$) в области высоких температур по данным работы [14]. $\Delta = \pi \lg \delta$ – логарифмический декремент затухания. Частота $\nu = 3.5$ (а), 0.13 (б), 3.2×10^{-2} (в), 3.0×10^{-3} (г) и 1.0×10^{-3} Гц (д). Температура динамического стеклования T_α при указанных частотах соответственно 102, 79, 72, 64 и 60°С.

несколькими λ -пиками, либо с одним выраженным релаксационным пиком при температурах выше α -перехода. Это случай, когда наблюдается λ_3 -переход, а λ_1 - и λ_2 -переходы находятся в области α -пика и поглощаются им. λ_3 -Процесс релаксации, часто называемый концевой релаксацией, в основном ответствен за вязкое течение полимера. Подтверждением является тот факт, что энергии активации вязкого течения и λ -релаксации совпадают для линейных полимеров [1, 10].

Наиболее детальная картина динамики спектров внутреннего трения представлена для ПВХ

на рис. 7. Здесь при частоте 3.5 Гц на спектре ниже температуры распада полимера $T_D \sim 180^\circ$ имеется только один λ -пик, который относится к λ_1 -процессу релаксации, не связанному с вязким течением. При еще больших частотах λ_1 -пик смещается к температурам выше T_D и на спектрах нельзя будет обнаружить какой-либо процесс сверхмедленной релаксации.

При малой частоте 3×10^{-3} Гц также наблюдается один λ -пик выше температуры T_α , но это уже λ_3 -пик релаксации, ответственный за вязкое течение полимера в области температур ниже T_D . Релаксационные пики λ_1 и λ_2 как указано стрелками на рис. 7, попадают в область α -релаксации и поглощаются мощным α -пиком. При еще меньшей частоте $\nu = 1 \times 10^{-3}$ Гц λ_3 -пик также смещается в область α -пика и поэтому в области температур справа от α -пика λ -процессы не наблюдаются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
- Napper D.H. // Macromol. Symp. 1995. № 98. P. 911.
- Qian R. // Macromol. Symp. 1997. № 124. P. 15.
- Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 633.
- Бартенев Г.М., Поварова З.Г., Каргин В.А. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 159. № 6. С. 1350.
- Бартенев Г.М., Лялина Н.М. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. № 5. С. 1130.
- Бартенев Г.М., Радаева Г.И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1335.
- Бартенев Г.М. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 6. С. 1377.
- Lundberg L., Stenberg B., Jansson J.F. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 19. P. 6256.
- Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
- Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
- Schmieder K., Wolf K. // Kolloidn Zh. 1953. B. 134. № 2/3. S. 149.
- Бартенев Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 67.
- Bartenev G.M., Lomovskoj V.A., Sinicina G.M. // Plaste und Kautschuk. 1992. B. 39. № 12. S. 405.
- Бартенев Г.М., Ломовской В.А. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 8. С. 1433.

16. Бартенев Г.М., Синицына Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1893.
17. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Е.Ю., Карапанова Н.Ю., Тулинова В.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1658.
18. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 993.
19. Чалых А.Е., Смехов Ф.М., Санжаровский А.Т., Якубович С.В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 8. С. 1748.
20. Чеснокова О.А.. Дис. канд. хим. наук. М.: Ин-т тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 1985.
21. Белоусов В.Н., Коцев Б.Х., Микитаев А.К. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 5. С. 373.
22. Murthy S.S.N. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1989. V. 85. № 6. P. 586.
23. Cheng S.Z.D., Cao M.Y., Wunderlich B. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 1868.
24. Grebowicz J., Warma-Nair M., Wunderlich B. // Book Abstrs 34 IUPAC Int. Symp. Macromol. 1992. P. 258.
25. Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2141.
26. De Candia F., Romano G. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 38. № 2. P. 249.
27. Neaton N., Reimer D., Kothe G. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1993. B. 97. № 10. S. 1320.
28. Fischer E.W. // Proc. 2 Int. Workshop Non-Crystal. Solids: "Basic Features Glassy State". Singapore, 1990. P. 172.
29. Donth E. Glasubergang. Berlin: Academe-Verlag, 1981.
30. Бартенев Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 615.
31. Klucker R., Schossele F. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 17. P. 4927.
32. Walkenhorst R., Selser J.C., Piet G. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 24. P. 11043.

On the Structural Origin of Ultraslow Dynamics of Relaxation Processes in Linear Polymers above Glass Transition Temperature

G. M. Bartenev and V. A. Lomovskoi

*Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—According to the data of the Raleigh–Brillouin light scattering, photon correlation spectroscopy, and neutron spectroscopy, linear amorphous polymers are characterized by long-living density fluctuations with correlation dimensions of 300–2000 Å. As demonstrated by relaxation spectrometry (dynamic mechanical spectroscopy), for a polymer, at temperatures above the glass transition temperature, in the rubbery plateau, one may observe ultraslow λ -relaxation processes which are related to the breakdown of microvolume physical junctions of a molecular network. The estimated dimensions of junctions coincide by the order of magnitude with dimensions detected by spectroscopic methods. This observation suggests that, by their structural origin, the junctions of the molecular network, which play a key role in λ -relaxation processes, are well-pronounced long-living density fluctuations, and their lifetime coincides with the time of λ -relaxations. Upon the segmental α -relaxation, the density fluctuations are principally different from the density fluctuations taking place upon λ -relaxation processes. In the former case, the density fluctuations are related to the loosening fluctuations (with a concomitant formation of a free volume), whereas, in the latter case, the local density increases and the free volume decreases. The α -relaxation is characterized by the temperature dependence of the activation energy U_α and by the nonexponential law of relaxation, whereas, in the case of λ -relaxation processes, U_λ is independent of temperature, and the relaxation process is described by the exponential law.