

УДК 541.64:539.199

## РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИСТИРОЛЕ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Бартенев Г. М., Шут Н. И., Баглюк С. В., Рупышев В. Г.

В полистироле ПСМД-Э с  $\bar{M}_w=3,37 \cdot 10^5$  методами механической динамической релаксации и теплоемкости в интервале температур  $-150$ – $+200^\circ$  наблюдали девять релаксационных переходов, из которых восемь представляют собой  $\gamma$ -,  $\beta$ -,  $\mu$ - и  $\alpha$ - (стеклование) переходы, расщепленные из-за наличия жесткой и мягкой компонент в аморфной фазе на два близких перехода. При этом  $\gamma$ -переходы объясняются вращением фенильной группы вокруг собственной оси,  $\mu$ -переходы распадом физических узлов, образованных сцеплением фенильных групп соседних цепей. Два низкотемпературных  $\beta$ -перехода обязаны вращательным движениям групп  $\text{CH}_2$  вокруг оси цепи. Девятый переход  $\beta_{\text{ПС}}$  связан с замораживанием вращений вокруг оси цепи фенильной группы.

До сих пор релаксационные переходы в полистироле методами релаксационной спектроскопии [1] систематически не изучали. Релаксационные переходы в ПС в области стеклования и ниже температуры стеклования  $T_g$  исследовали Перепечко [2] и Вада [3] (см. также работу [4]). Выше температуры стеклования  $T_g$  релаксационные переходы наблюдали в работах [5–7] при  $160$ – $163^\circ$  и  $287^\circ$ . В настоящее время остается неясным, какое же полное число релаксационных переходов возможно в ПС и какова их физически обоснованная классификация. Только отдельные из наблюдаемых релаксационных переходов получили убедительную трактовку их происхождения.

Цель настоящей работы – проведение систематического исследования ПС методами механической и структурной релаксации.

Использовали синтезированный в НПО «Пластоплимер» полистирол ПСМД-Э с  $\bar{M}_w=3,37 \cdot 10^5$  и отношением  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2,7$ .

Спектры внутреннего трения получали двумя независимыми механическими динамическими методами: методом свободно затухающих колебаний на релаксометрах двух типов (обратном вертикальном крутильном маятнике и горизонтальном крутильном маятнике) и методом вынужденных резонансных колебаний на торсионном крутильном маятнике. Логарифмический декремент затухания  $\Delta$  определяли с точностью  $\pm 3\%$ , тангенс угла механических потерь  $\text{tg } \delta$  – с точностью  $\pm 6\%$ . Кроме того, спектры внутреннего трения измеряли повторно с целью воспроизводимости результатов. Структурную релаксацию исследовали методом теплоемкости при скорости нагревания  $4,5$  ( $T < 0^\circ$ ) и  $3$  град/мин ( $T > 0^\circ$ ), а также дилатометрическим методом при постоянной скорости нагревания  $5$  град/мин. Погрешность методов составляла  $2\%$ . Все измерения проводили в интервале  $-150$  –  $+200^\circ$ .

На рис. 1 и 2 представлены типичные спектры внутреннего трения. Рассмотрим данные рис. 1, на котором приведен спектр внутреннего трения исследуемого ПС и двух сополимеров бутадиена с метилстиролом СКМС-10 и СКМС-30. Данные для сополимеров взяты из работы [7].

На всех спектрах внутреннего трения отчетливо видны  $\alpha$ -максимумы (область стеклования), температурное положение которых смещается в область более высоких температур по мере увеличения содержания стирольных (или метилстирольных) групп. При этом область стеклования характеризуется наличием двух близких переходов  $\alpha$  и  $\alpha_1$ .

Ниже температуры механического стеклования  $T_g$  наблюдаются два мелкомасштабных релаксационных перехода  $\beta$  и  $\beta_1$ , но в отличие от группы  $\alpha$ -переходов их температурное положение не зависит от содер-

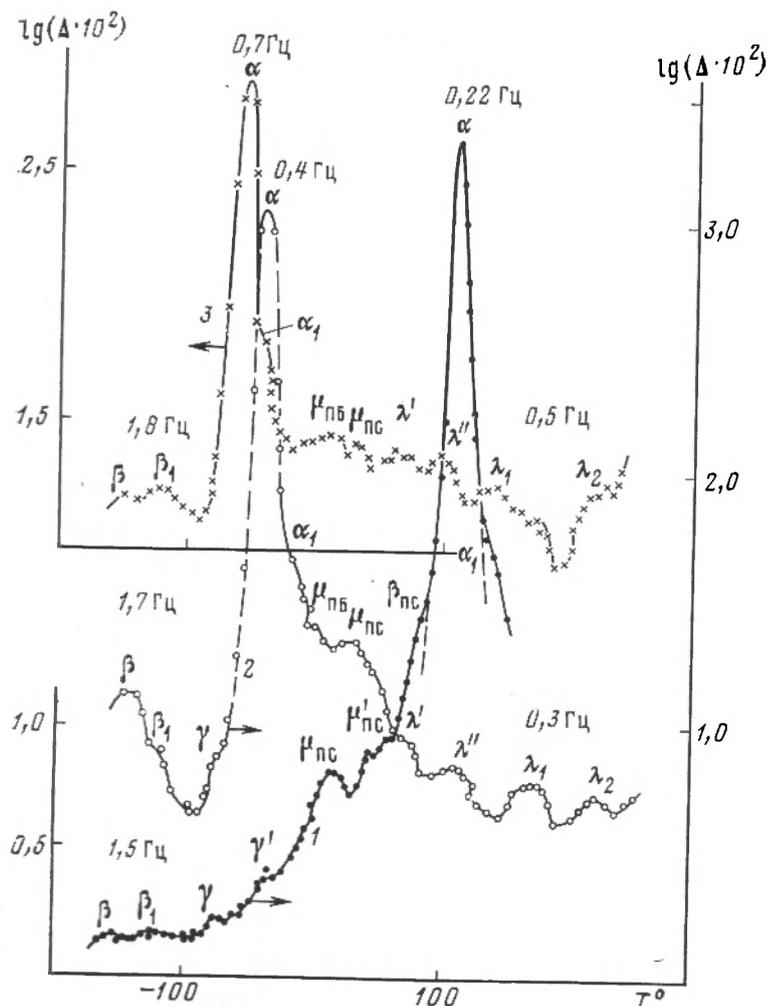


Рис. 1. Спектры внутреннего трения, полученные методом свободно затухающих колебаний на вертикальном крутильном маятнике: 1 — полистирол марки ПСМД-Э, 2 — СКМС-30, 3 — СКМС-10. Здесь и на рис. 2 частоты указаны на рисунке

жания стирольных групп. Возникают два вопроса: почему происходит расщепление  $\alpha$  и  $\beta$  переходов на два и почему  $\alpha$ -переходы зависят от содержания стирольных групп, а  $\beta$ -переходы не зависят?

Расщепление  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходов ранее наблюдали на других полимерах, причина этого обсуждена в работах [2, 8–10]. Причина расщепления релаксационных переходов может заключаться только в том, что одни и те же кинетические единицы находятся в аморфной фазе в двух разных структурных условиях, т. е. в линейных полимерах могут быть две аморфные фазы или два структурных компонента аморфной фазы, один из которых более упорядочен, а другой — менее. Это предположение подтверждается и тем, что закристаллизованный *цис*-1,4-полиизопрен имеет две температуры плавления, что соответствует образованию двух структур: с параллельной и складчатой укладкой цепей [11]. Раздвоение  $\alpha$ -перехода у ПС наблюдали Перепечко [2] и Вада [3].

Замечено [7], что низкотемпературные переходы  $\beta$  и  $\beta_1$  имеют температуры переходов  $T_i$  одни и те же как для полибутадиена, так и для его сополимеров. Из наших данных следует, что и для ПС характерны такие же переходы и при тех же температурах (рис. 1). Очевидно, это связано с тем, что данная группа переходов связана с подвижностью групп  $\text{CH}_2$ , а эти группы у всех названных полимеров присутствуют.

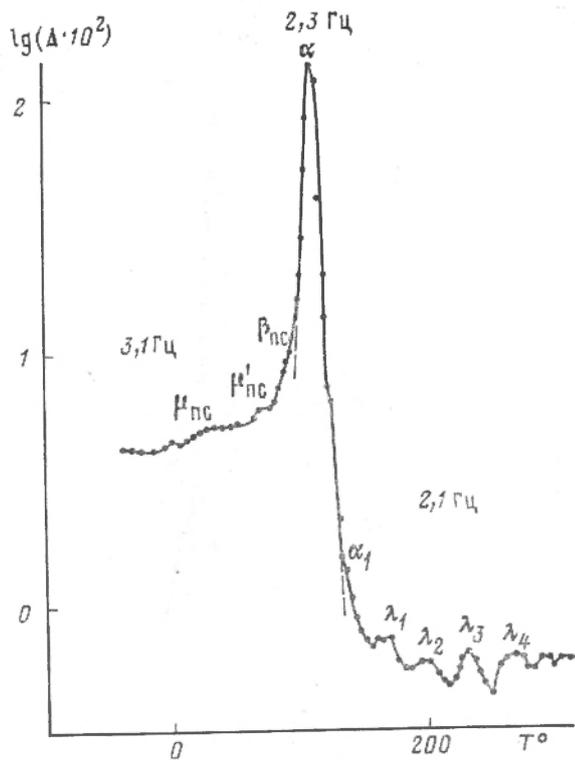


Рис. 2. Спектр внутреннего трения, полученный методом свободно затухающих колебаний на горизонтальном крутильном маятнике для полистирола марки ПСМД-Э

При температурах выше  $-100^\circ$  и до  $\alpha$ -максимума в исследуемом ПС наблюдается ряд других релаксационных переходов. Они проявляются как на спектрах внутреннего трения, так и на температурной зависимости теплоемкости (рис. 3). В наших обозначениях имеют место два близких  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -перехода. При более высоких температурах видны  $\mu_{пс}$  и  $\mu'_{пс}$ -переходы и вблизи  $\alpha$ -максимума —  $\beta_{пс}$ -переход. В некоторых полистиролах, например в работе [7], наблюдали нерасщепленные  $\gamma$ - и  $\mu$ -переходы и дали их трактовку, по-видимому, совпадающую с трактовкой работы [2]. В нашем случае эти переходы расщеплены по указанным выше причинам.

Происхождение перехода типа  $\gamma$  и  $\mu$  связано с фенильными группами в полимерной цепи.

В работе [12]  $\mu$ -релаксация объяснена распадом локальных поперечных связей между фенильными группами соседних цепей. Одновременное существование  $\gamma$ - и  $\mu$ -переходов, связанных с фенильными группами, обусловлено тем, что часть фенильных групп образуют локальные поперечные связи, а часть — является свободными. Свободная часть фенильных групп может совершать вращательные движения вокруг собственной оси, перпендикулярной полимерной цепи. При высоких температурах все фенильные группы становятся свободными и совершают вращательные движения. При понижении температуры часть из них образуют в области  $\mu$ -перехода локальные физические узлы, вследствие этого вращательные движения данных связанных групп заблокированы. Остальные свободные фенильные группы продолжают вращательные движения, которые замораживаются при более низкой температуре в области  $\gamma$ -релаксации.

Если  $\beta$ - и  $\beta_1$ -релаксации обусловлены вращением групп  $\text{CH}_2$  около оси полимерной цепи, очевидно, что  $\beta_{пс}$ -релаксация связана с вращением вокруг оси полимерной цепи фенильной группы. Такая вращательная форма молекулярного движения в полимерной цепи требует большей кине-

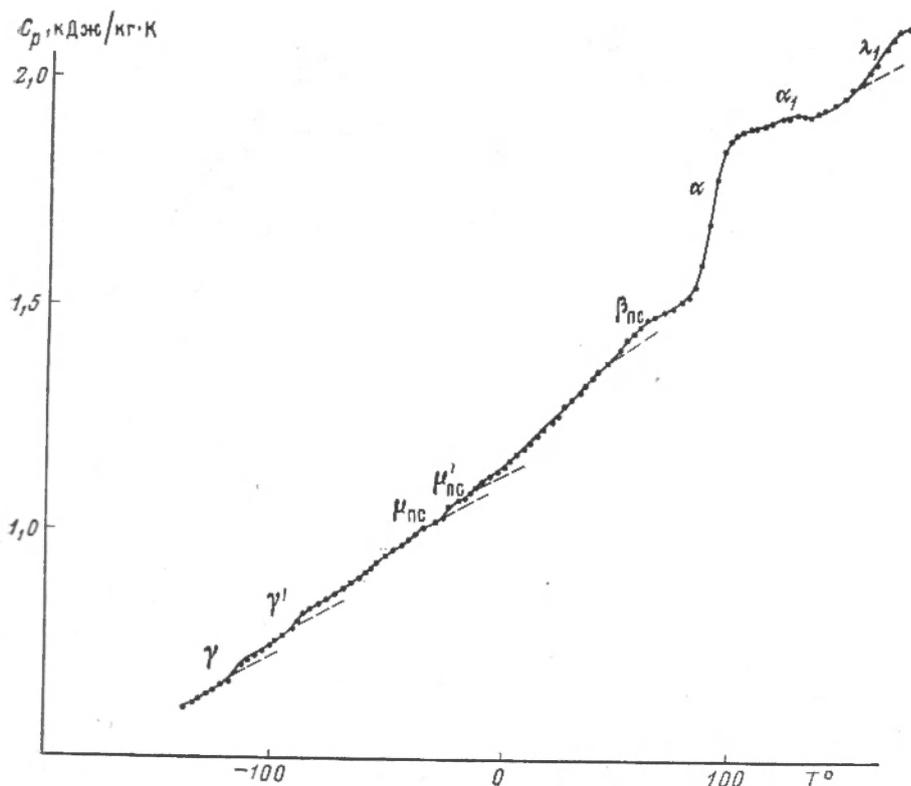


Рис. 3. Температурная зависимость удельной теплоемкости  $C_p$  ПСМД-Э при скорости скапирования температуры (нагревания) 4,5 (ниже  $0^\circ$ ) и 3,0 град/мин (выше  $0^\circ$ )

тической энергии по сравнению с теми, которые ответственны за  $\beta$ - и  $\mu$ -релаксацию.

Так как фенильные группы имеются и в сополимерах, то переходы, связанные с ними, должны наблюдаться в СКМС-10 и СКМС-30. В работе [7] было показано, что в указанных сополимерах выше  $T_c$  наблюдаются два максимума механических потерь, один из которых  $\mu_{пв}$  (ПБ — полибутадиен) объяснен распадом физических узлов, образованных сцеплением боковых групп  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  в бутадиеновой компоненте сополимеров, а второй —  $\mu_{пс}$ , природа которого была обсуждена выше. Естественно, что в атактическом полибутадиене СКБ переход  $\mu_{пс}$  не наблюдается, а максимум  $\mu_{пв}$  является более четким. Таким образом, для сополимеров характерна группа  $\mu$ -переходов, отнесенная к обоим компонентам.

Аналогичное явление должно быть отнесено и к  $\gamma$ -релаксации. На рис. 1 для СКМС-30 при той же температуре, что и  $\gamma$  в ПС, наблюдается плечо, которое следует отнести к  $\gamma$ -переходу. В СКМС-10  $\gamma$ -перехода нет, так как он поглощен  $\alpha$ -максимумом.

Из сказанного выше следует вывод, что фенильные группы существенно влияют на релаксационные явления в ПС и его сополимерах в виде появления двух типов релаксации —  $\gamma$  и  $\mu_{пс}$ . Оба релаксационных перехода наблюдаются, если в цепях имеются боковые фенильные группы. Природа одного из них связана с крутильно-вращательными движениями свободных групп  $-\text{C}_6\text{H}_5$  вокруг связи  $\text{C}-\text{C}$ , соединяющей фенильную группу с полимерной цепью. Независимо от того, где присутствуют эти группы, в полистироле или сополимерах, температура  $T_\gamma = -(80-100)^\circ$ . Природа другого перехода ( $\mu_{пс}$ -релаксация) связана с распадом локальных физических узлов, образованных сцеплением фенильных групп соседних цепей. Физические узлы при температуре перехода  $T_{\mu_{пс}} = 20-30^\circ$  распадаются, и все фенильные группы становятся при высоких температурах свободными (свободное вращение). При распаде каждого физического узла добавляются две степени свободы вращательного движения,

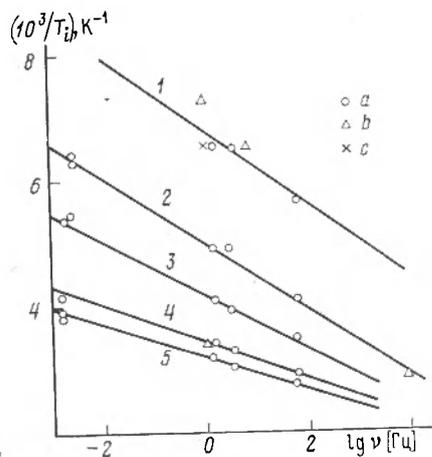


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость обратной температуры релаксационных переходов ПСМД-Э от логарифма частоты для переходов  $\beta_1$  (1),  $\gamma$  (2),  $\gamma'$  (3),  $\mu\text{пс}$  (4) и  $\mu\text{пс}'$  (5) по данным настоящей работы (а), Илларса [14] (б) и Вада [3] (с)

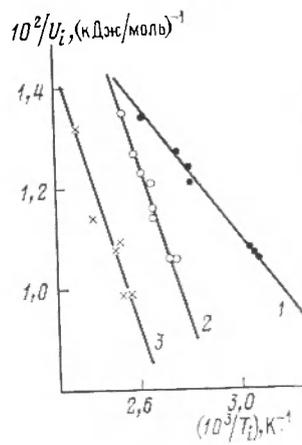


Рис. 5

Рис. 5. Зависимости энергий активаций от обратной температуры для релаксационных переходов  $\beta\text{пс}$  (1),  $\alpha$  (2) и  $\alpha_1$  в спи яляющих координатах (3)

что должно приводить к скачку теплоемкости. Это наблюдается в наших опытах (рис. 3). В работе [13] по исследованию молекулярного движения в стеклообразных полистиролах методом ЯМР показано, что в полистиролах имеются два сорта фенильных групп. Часть групп в стеклообразном состоянии находится в состоянии свободного вращения ( $\gamma$  релаксация); другая часть — в связанном состоянии (физические узлы —  $\mu\text{пс}$ -релаксация). Только при высоких температурах все фенильные группы находятся в свободном состоянии.

Рассмотренные выше  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\mu$ -группы релаксаций относятся к простым некооперативным процессам релаксации, так как их энергия активации не зависит от температуры и частоты. Результаты, представленные на рис. 4, подтверждают это. Кроме наших, на рис. 4 приведены данные Вада [3], Илларса и Дженкеля [14].

Из наклона прямых на рис. 4 в соответствии с уравнением

$$1/T_i = \frac{2,3k}{U_i} \lg \frac{c_i}{2\pi B_i} - \frac{2,3k}{U_i} \lg \nu \quad (1)$$

нами определены релаксационные константы:  $U_i$  — энергия активации и  $B_i$  — предэкспоненциальный коэффициент, значения которых приведены в таблице. Из таблицы видно, что  $\beta$  и  $\beta_1$  имеют один и тот же коэффициент  $B_i$ . Это относится и к  $\gamma$  и  $\gamma'$ , а также к  $\mu\text{пс}$  и  $\mu\text{пс}'$ . Следовательно, каждому расщепленному переходу соответствует один и тот же структурный элемент.

В отличие от этих переходов процессы  $\beta\text{пс}$ ,  $\alpha$  и  $\alpha_1$  являются кооперативными релаксационными процессами с энергией активации, зависящей от температуры. В таких случаях обычно температурная зависимость хорошо выражается формулой Фульчера — Таммана — Фогеля

$$U = U_\infty / \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right), \quad (2)$$

где  $U_\infty$  — энергия активации при  $T \rightarrow \infty$ ;  $T_0$  — температура, при которой энергия активации обращается в бесконечность. При этом  $T_0 = T_g - C_2$  и  $U_\infty = 2,3kC_1C_2$ , где  $C_1$  и  $C_2$  — константы известного уравнения Вильямса — Ландела — Ферри. Уравнение (2) может быть преобразовано к виду,

Релаксационные переходы и релаксационные константы полистирола ПСМД-Э

Релаксационный переход	$B_i, \text{с}$ ( $\pm 20\%$ )	$U_i,$ кДж/моль ( $\pm 2$ )	$T_i,$ (при $\nu=1$ Гц)	Структурный элемент
$\beta$	$2 \cdot 10^{-13}$	26	-159	группа $-\text{CH}_2-$
$\beta_1$	$2 \cdot 10^{-13}$	33	-128	
$\gamma$	$8 \cdot 10^{-11}$	36	-71	фенильная группа $\text{C}_6\text{H}_5-$
$\gamma_1$	$8 \cdot 10^{-11}$	42	-37	
$\mu_{\text{ПС}}$	$3 \cdot 10^{-13}$	64	+13	физический узел $-\text{C}_6\text{H}_5 \dots \text{C}_6\text{H}_5-$
$\mu'_{\text{ПС}}$	$3 \cdot 10^{-13}$	70	+40	
$\beta_{\text{ПС}}$	$2 \cdot 10^{-13}$	81	+83	звено $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$
$\alpha$	$5 \cdot 10^{-12}$	84	+107	сегмент
$\alpha_1$	$5 \cdot 10^{-12}$	89	+132	

удобному для вычисления констант

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{U_\infty} \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (3)$$

В координатах  $1/U$  и  $1/T$  точки должны ложиться на прямые. Соответствующие данные для  $\beta_{\text{ПС}}$ ,  $\alpha$  и  $\alpha_1$  приведены на рис. 5, где точки получены по формуле, вытекающей из формулы Больцмана — Аррениуса

$$U_i = 2,3kT_i \lg(\nu_0/\nu), \quad (4)$$

Здесь  $\nu_0 = c_i/2\pi B_i$  ( $\nu$  — частота, при которой наблюдается релаксационный переход при температуре  $T_i$ ). При этом  $T_i$  и  $\nu$  соответствуют экспериментальным данным, а  $\nu_0$  рассчитано при значениях  $B_i$ , указанных в таблице и соответствующих данным работы [1]. Кроме того, согласно работе [1], для  $\beta_{\text{ПС}}$ -перехода  $c_i=1$ , а для  $\alpha$  и  $\alpha_1$   $c_i=10$ . В результате для  $\beta_{\text{ПС}}$   $\nu_0 = 8 \cdot 10^{11}$  Гц, а для  $\alpha$  и  $\alpha_1$   $\nu_0 = 3 \cdot 10^{11}$  Гц. Для  $\beta_{\text{ПС}}$ -процесса  $T_0=215$  К,  $U_\infty = 32$  кДж/моль; для  $\alpha$ -процесса  $T_0=294$  К,  $U_\infty = 19$  кДж/моль; для  $\alpha_1$ -процесса  $T_0=316$  К и  $U_\infty = 19$  кДж/моль.

Температура стеклования исследуемого полимера при  $\nu=1$  Гц составляет  $107^\circ$ ; однако обычно температуру стеклования определяют при стандартных условиях опыта, которым соответствует время релаксации  $\tau^{\text{ст}} = 3 \cdot 10^2$  с или скорость нагревания порядка 1–2 град/мин. По формуле  $\nu^{\text{ст}} = c_i/2\pi\tau^{\text{ст}}$  найдем стандартную частоту, равную  $5,3 \cdot 10^{-3}$  Гц. Ей соответствует  $U_\alpha = 96$  кДж/моль, рассчитанная по формуле (4). Подстановка в формулу (1) приводит к значению стандартной температуры стеклования  $T_c = 93^\circ$ , что хорошо согласуется с нашим экспериментом по теплоемкости (рис. 3), из которого следует, что при скорости нагревания 3 град/мин  $T_\alpha = 92^\circ$ .

Меньшая определенность имеется в отношении низкотемпературных релаксационных (криогенных) переходов и высокотемпературных переходов (выше  $T_c$ ). Что касается низкотемпературных переходов, этот вопрос подробно рассмотрен Перепечко [15]. В работах [16, 17] наблюдался релаксационный переход при 38 К ( $\nu=5,6$  Гц) и при 48 К ( $\nu=6,3 \cdot 10^3$  Гц).

Наиболее полные результаты по высокотемпературным переходам получены для эластомеров [1]. Это следует из данных, приведенных для

сшитых эластомеров СКМС-10 и СКМС-30 (рис. 1). Видно, что выше  $T_g$  наблюдается большое число переходов, в том числе группа  $\lambda$ -переходов, происхождение которых связано с временами жизни флуктуационных структур, играющих роль микрообъемных узлов молекулярной сетки. Как видно из рис. 2, в нашем случае выше температуры стеклования имеют место четыре максимума, которые условно обозначили  $\lambda$ -переходами по аналогии с эластомерами. Один из них ( $\lambda_1$ -переход) наблюдается и на кривой теплоемкости (рис. 3). Надо отметить, что в работе [18] методом ДСК у отожженного ПС выделили три области теплопоглощения: одна — ниже  $T_g$  на  $30^\circ$ , а две — выше  $T_g$  на  $5-10^\circ$ . Эти области напоминают наблюдаемые нами  $\beta_{\text{ПС}}$ -переход и  $\lambda$ -переходы выше температуры стеклования. По нашим данным (рис. 2), при  $\nu=2,1$  Гц  $\lambda_1$ -переход наблюдается при  $T_1=168^\circ$ ,  $\lambda_2$  при  $T_2=195^\circ$ ,  $\lambda_3$  при  $T_3=230^\circ$ ,  $\lambda_4$  при  $T_4=268^\circ$ . Бойер и др. [5-7] по данным исследования теплоемкости, изобарических зависимостей объема от температуры в широком интервале давлений и по данным метода нуль-сдвиговой вязкости сообщают о двух релаксационных переходах при  $160-163$  и  $287^\circ$ . Определение природы этих переходов требует дальнейших исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Бартенев Г. М.* Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
2. *Перепечко И. И.* Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 296 с.
3. *Wada Y.* // Dielectric and Related Molecular Processes/Ed. by Davies M. L. 1977. P. 143.
4. *Привалко В. П.* Молекулярное строение и свойства полимеров. М., 1986. 240 с.
5. *Boyer R. F.* // Macromolecules. 1982. V. 15. № 6. P. 1498.
6. *Santamaria A., Gusman G. M., Martinez M. A., Munoz M. E.* // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 7. P. 218.
7. *Бартенев Г. М., Шут Н. И., Лазаренко М. В., Баглюк С. В.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2426.
8. *Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М., Ботуров К.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2355.
9. *Бартенев Г. М., Карасев М. В.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 582.
10. *Перепечко И. И., Старцев О. В.* // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 5. С. 321.
11. *Кудрявд С. К., Петрова Г. П., Чебурнина Г. Д., Гармашев Е. П.* // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 10. С. 774.
12. *Бартенев Г. М., Лазаренко М. В., Шут Н. И.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1768.
13. *Schaefer J., Sefcik M. D., Stejskal E. O., McKay R. A.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 6. P. 1107.
14. *О'Рейли Дж. М., Карац Ф. Е.* // Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бойера Р. М., 1968. С. 60.
15. *Перепечко И. И.* Свойства полимеров при низких температурах. М., 1977. 272 с.
16. *Crissman J. M., McCompton R. D.* // J. Acoust. Soc. America. 1962. V. 34. № 41. P. 1703.
17. *Crissman J. M., Woodward A. E., Sauer J. A.* // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 7. P. 2893.
18. *Надежин Ю. С., Стадник В. П., Лукасов С. В., Сидорович А. В.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2568.

Поступила в редакцию  
4.VI.1987

Институт физической химии  
АН СССР  
Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

#### RELAXATIONAL TRANSITIONS IN POLYSTYRENE AND THEIR CLASSIFICATION

Bartenev G. M., Shut N. I., Baglyuk S. V., Rupyshev V. G.

#### Summary

Nine relaxational transitions have been observed in PS having  $M_w=3.37 \cdot 10^5$  by mechanical dynamic relaxation and heat capacity methods in the  $-150-200^\circ$  temperature range. Eight transitions are  $\gamma$ -,  $\beta$ -,  $\mu$ - and  $\alpha$ - (glass transition) transitions splitted into two close transitions as a result of presence of the rigid and soft components in the amorphous phase.  $\gamma$ -transitions are explained by rotation of the phenyl group around its axis,  $\mu$ -transitions are related with the decay of physical network point formed by interaction of phenyl groups of adjacent chains. Two low-temperature  $\beta$ -transitions are a result of the rotational motion of  $\text{C}_1\text{H}_2$  groups around the chain axis. The ninth  $\beta_{\text{PS}}$  transition is related with freezing of the rotation around the chain axis of the phenyl group.