

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственной
университет, 2021

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРАХ

А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева

*ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»*

*360004, Россия, Кабардино-Балкарская республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173
am_charaev@mail.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.928

Аннотация. Методом спинового зонда проведено систематическое изучение основных релаксационных переходов жесткоцепных стеклообразных полимеров в широком интервале температур с применением спиновых зондов разного размера на примере полисульфона. В главной области релаксации ароматических полиэфиров с помощью метода спинового зонда обнаружены два перегиба. Два перегиба, обнаруженные на температурной зависимости времени корреляции вращения, являются следствием размораживания сегментальной подвижности в областях с различной упаковкой сегментов. Показано, что высокотемпературный перегиб соответствует размораживанию сегментальной подвижности кооперативного типа (α -переходу), а перегиб при более низкой температуре β -размораживанию сегментальной подвижности локального типа (α' -процессу). Для объяснения природы данного перехода была использована теоретическая модель полимера, где предполагается, что в аморфных полимерах возможны разные уровни надмолекулярной организации, т.е. существование более упорядоченных и более плотно упакованных областей, которые чередуются с более «рыхлыми» и менее упорядоченными областями. Исследовано влияние различных факторов на положение α' -перехода на температурной шкале. Выбор объема зонда на основе строго обоснованной модели его движения позволил выявить взаимосвязь между вращательным движением зонда и движением отдельных сегментов аморфного полимера ниже температуры стеклования.

Ключевые слова: полиэфир, полисульфон, поликарбонат, метод спинового зонда, температура стеклования, температура предстеклования.

1. Введение

Основные свойства полимерных материалов определяются протекающими в них релаксационными процессами, которые зависят от молекулярной подвижности и от особенностей строения их цепей и структурной организации [1]. Ароматические полисульфоны благодаря высоким эксплуатационным характеристикам, таким как химическая стабильность, термостойкость, теплостойкость, хорошее сопротивление ползучести, высокие механические характеристики и др. делают их незаменимыми в электротехнике, химической промышленности, в автомобилестроении в качестве связующих в полимерных композиционных материалах [2].

Согласно современным представлениям, структура аморфных стеклообразных полимеров неоднородна: области более плотной упаковки чередуются с областями более рыхлого порядка. Предполагается, что

следствием этого является наличие двух температурных переходов в области стеклования, обозначаемых в литературе как α -процесс и α' -процесс с температурами стеклования T_c и предстеклования T'_c . Ранее акустическими и газохроматографическими методами получены систематические данные о том, что в полисульфоне имеют место релаксационные переходы при 120°C и 183°C [3-6]. Аналогичные результаты по мультиплетности (тонкой структуре) перехода в области стеклования для полисульфона были получены в работе [7]. Температурные значения этих переходов соответственно равны 172°C и 181°C. Эти результаты были подтверждены также и в других работах, где для исследования главных релаксационных процессов был применен чувствительный к структурной неоднородности метод ТСД [7, 8]. Полученные с помощью этого метода температурные значения T_g и T'_g для полисульфона имеют значения 190°C и 137°C соответственно. Аналогичные результаты получены и для других ароматических полиэфиров и блок-сополиэфиров [8-14].

Метод спиновых зондов и меток [15-20] существенно дополняет традиционные физические методы исследования полимеров, и во многих случаях информация, полученная с его помощью, является уникальной.

2. Экспериментальная часть

В данной работе метод спинового зонда применен для исследования тонкой структуры в главной области релаксационных переходов полисульфона как одного представителя класса ароматических полиэфиров. В качестве образцов для исследования использованы полисульфоны марки ПСН и «Udel» P1700, а в качестве спинового зонда использовали 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил (ТЕМПОН, $M_r = 169$, $V_w = 150 \text{ \AA}^3$).

Времена корреляции τ в области быстрых и медленных движений определяли исходя из следующих соображений. В точках фазовых и релаксационных переходов на температурной зависимости времени корреляции $\lg \tau = f(1/T)$ наблюдаются перегибы, связанные с изменениями характера движения окружающих кинетических единиц.

Аррениусовская зависимость времен корреляции (см. рис. 1) состоит из двух линейных и близких к линейным участкам: выше и ниже T_g и сравнительно узкой области перегиба. Энергии активации E , рассчитанные по уравнению Аррениуса

$$t = t_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

составляют 20–60 кДж/моль в области высоких температур и

4–10 кДж/моль – в области низких температур.

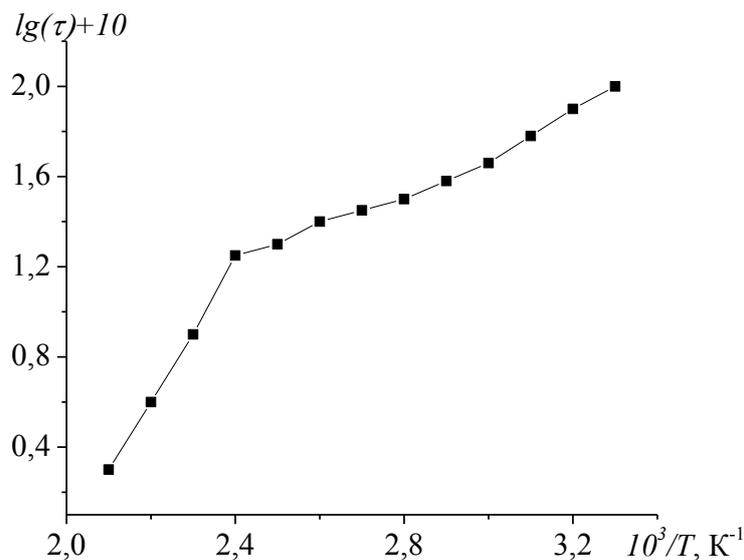


Рис. 1. Схематическое изображение зависимости $\lg \tau = f(1/T)$ для аморфного стеклообразного полимера.

В большинстве случаев расхождение между T_n и T_g , определенной другими физическими методами, не превышает $10-20^\circ$. Для жесткоцепных аморфных полимерных материалов с высокой температурой стеклования разность $T_n - T_g$ порядка $5-10^\circ$.

В данной работе исследуемый температурный интервал охватывает области «медленных» и «быстрых» движений радикала. Основным определяемым параметром является время корреляции вращения τ нитроксильных радикалов в указанных областях.

В области «медленных» движений ($1 \cdot 10^{-9} < \tau < 1 \cdot 10^{-7}$ с) значение τ определяли по уравнению [8]:

$$t = a \cdot (1-S)^b \cdot \frac{32}{A_{zz}}, \quad (2)$$

где параметры $a = 2,46 \cdot 10^{-9}$, $b = -0,589$ при $\delta = 0,3$ Гс – модель скачкообразного вращения радикалов, $S = A_{zz}' / A_{zz}$, A_{zz} и A_{zz}' – расстояние между внешними экстремумами при большом ($x \gg 1 \cdot 10^{-7}$ с) и произвольным временах корреляции соответственно.

В области «быстрых» движений ($5 \cdot 10^{-11} < \tau < 1 \cdot 10^{-9}$ с) времена корреляции вращения нитроксильных радикалов τ рассчитывали по уравнению:

$$t = 6,65 \Delta H_{(l)} \left(\sqrt{\frac{I_{(+l)}}{I_{(-l)}}} \right) \cdot 10^{-10} \text{ с}, \quad (3)$$

где $\Delta H_{(+1)}$ – ширина компоненты спектра в слабом поле, $I_{(+1)}$ и $I_{(-1)}$ интенсивности компонент спектра в слабом и сильном полях соответственно.

При анализе экспериментальных спектров чаще используется соотношение (3). Данное уравнение позволяет определить времена корреляции вращения радикалов τ в интервале $3 \cdot 10^{-9} - 6 \cdot 10^{-11}$ с при точности до 5%.

В области медленных движений считали, что изотропное вращение радикала ТЕМПОН в полисульфонах марки ПСН и марки «Udel P 1700» происходят по механизму скачкообразной диффузии частиц.

3. Обсуждение результатов

Экспериментальные результаты, полученные с помощью метода спинового зонда показаны на рис. 2 и 3 в виде зависимости $\lg \tau = f(1/T)$.

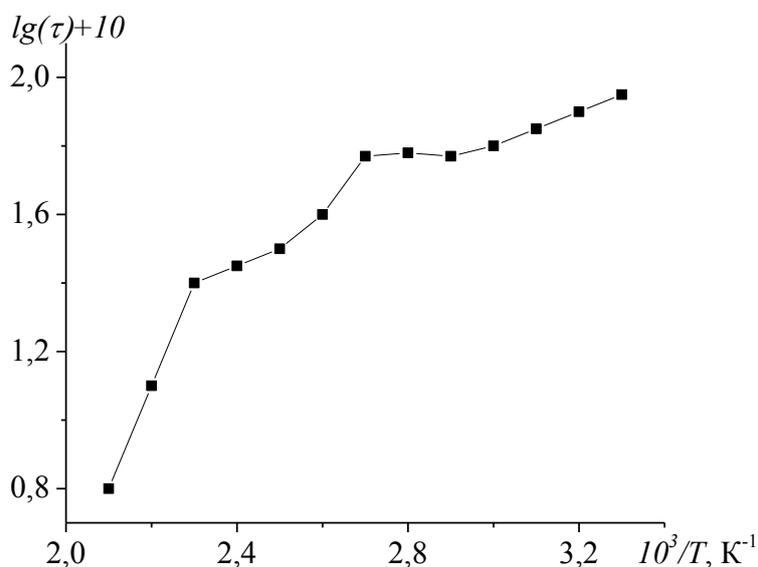


Рис. 2. Зависимость $\lg \tau = f(1/T)$ для полисульфона марки ПСН.

Для исследованных полисульфонов на зависимости $\lg \tau$ от обратной температуры в главной области релаксации имеются два перегиба. Высокотемпературный переход находится в области температуры стеклования: 180°C для полисульфона марки ПСН и 170°C для «Udel P 1700».

Второй перегиб связан с переходом при T_g' , расположенным ниже температуры стеклования. Очевидно, что этот переход не может быть связан с кооперативным (групповым) движением сегментов, поскольку последний реализуется при температуре значительно ниже температуры стеклования.

Для объяснения природы данного перехода была использована теоретическая модель полимера, где предполагается, что в аморфных полимерах возможны разные уровни надмолекулярной организации, т.е. существование более упорядоченных и более плотно упакованных областей, которые чередуются с более «рыхлыми» и менее упорядоченными областями. Можно предположить, что сегменты макромолекул в менее упорядоченных областях обладают большей подвижностью, вследствие чего температура расстекловывания в этих областях ниже, чем для областей с более упорядоченной и более плотно упакованной структурой (для полисульфонов марки ПСН $T_g' = 100^\circ\text{C}$, для полисульфона марки «Udel P-1700» $T_g' = 70^\circ\text{C}$).

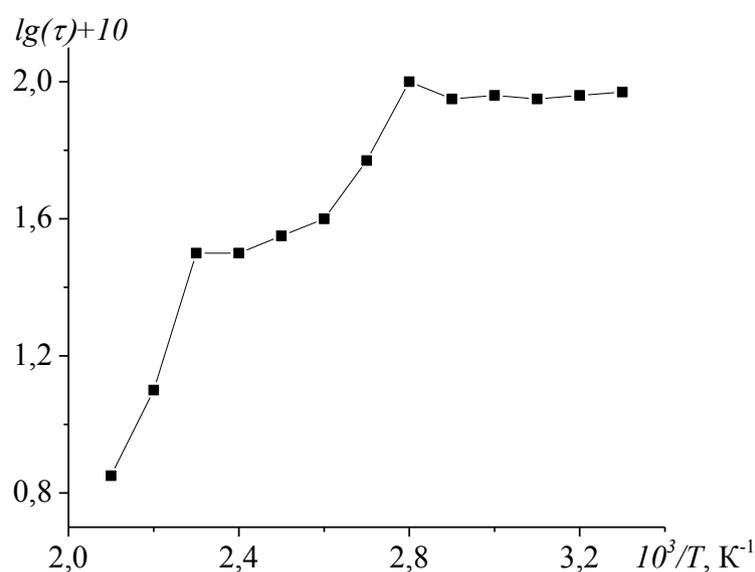


Рис. 3. Зависимость $\lg \tau = f(1/T)$ для полисульфона марки «Udel P-1700».

Следует отметить, что разность между T_g и T_g' в исследованных полисульфонах различается. В полисульфоне марки «Udel P-1700» она равна 110°C , тогда как в полисульфоне марки ПСН это же значение составляет 70°C . Эта разность связана с надмолекулярной организацией аморфного полимера. Величина этой разности определяется, вероятно, различием в плотности упаковки макромолекул в указанных выше двух областях полимера. Следовательно, в полисульфоне марки «Udel P-1700» плотность упаковки макромолекул в более упорядоченных областях выше, чем у полисульфона марки ПСН. Это подтверждается данными, полученными методом спинового зонда, где значение τ в точке перегиба T_g равно, соответственно, $\tau_f = 1,3 \cdot 10^{-9}$ с для полисульфона марки «Udel P-1700» и $\tau_f = 1,2 \cdot 10^{-9}$ с для полисульфона марки ПСН.

4. Заключение

Таким образом, полученные экспериментальные результаты показывают мультиплетность (двухстадийность) процесса стеклования исследованных марок полисульфона. При более низких температурах размораживается сегментальная подвижность участков макромолекул, находящихся в более «рыхлых» областях, а затем, при более высоких температурах, в этот процесс вовлекается весь объем полимера. Аналогичные результаты получены и для других ароматических полиэфиров [9, 10].

Значение τ в точке стеклования τ_j полимера характеризует плотность упаковки полимера, и метод спинового зонда является в этом случае более чувствительным, чем определение плотности полимера.

На основании экспериментальных данных, полученных с помощью метода спинового зонда, можно сделать следующие основные выводы:

– релаксационный процесс в главной области релаксации для исследованных образцов полисульфонов марки ПСН и «Udel P-1700» носит двухстадийный характер.

– метод спинового зонда дает возможность не только фиксировать указанные переходы (при T_g и T_g'), но он дает также возможность сравнивать плотности упаковки макромолекул в этих областях с помощью параметра τ_n .

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-18063).

Библиографический список:

1. Бюллер, К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры / К.-У. Бюллер; пер. с нем. Н.В. Афанасьева, Г.М. Цейтлина. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.
2. Kharaev, A.M. Aromatic polyethersulfones with improved physical and mechanical indices / A.M. Kharaev, R.C. Bazheva, M.M. Parchieva et al. // Polymer Science. Series D. – 2021. – V. 14. – I. 2. – P. 280-283. DOI: 10.1134/S1995421221020118.
3. Шут, П.И. Природа β -процесса релаксации в полисульфоне / П.И. Шут, П.В. Клименко, М.В. Лазоренко // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1987. – Т. 29. – № 4. – С. 276-278.
4. Берштейн, В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В.А. Берштейн, В.М. Егоров. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
5. Sasuga, T. Mechanical properties of electron-irradiated polysulphones / T. Sasuga, N. Hayakawa, K. Yoshida // Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. – 1984. – V. 22. – I. 3. – P. 529-533. DOI: 10.1002/pol.1984.180220315.
6. Луцейкин, Г.А. Диэлектрические свойства полисульфонов / Г.А. Луцейкин., Л.М. Болотина, М.К. Полевая, В.В. Веслов // Пластические массы. – 1989. – № 2. – С. 37-40.
7. Colmenero, J. New secondary relaxation in polymeric glasses: A possible common feature of the glassy state / J. Colmenero, A. Alegria, J.M. Alberdi, J.J. del Val, G. Ucar // Physical Review B. – 1987. – V. 35. – I. 8. – P. 3995-4000. DOI: 10.1103/PhysRevB.35.3995.
8. Вассерман, А.М. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров / А.М. Вассерман, А.Л. Коварский. – М.: Наука, 1986. – 246 с.
9. Бажева, Р.Ч. Исследование релаксационных переходов в ПК-ПТМО блок-сополимерах методов

- спинового зонда / Р.Ч. Бажева, М.Т. Башоров, Ф.К. Казанчева // Вестник Кабардино-Балкарского государственного университета. Серия химические науки. – 1999. – № 3. – С. 8-11.
10. **Бажева, Р.Ч.** Исследование температурных переходов в поликарбонате и поликарбонат-политетраметиленоксидных блок-сополимерах / Р.Ч. Бажева, М.Т. Башоров, А.К. Микитаев // Химическая промышленность сегодня. – 2007. – № 8. – С. 35-40.
11. **Bashorov, M.T.** Polymers as natural nanocomposites: The structural analysis of thermo-physical properties / M.T. Bashorov, G.V. Kozlov, G.E. Zaikov, A.K. Mikitaev // In book: Polymers as natural composites. Series: Nanotechnology science and technology; ed. by S.R. Matsuda. – Nova Science Publishers, 2011. – P. 31-38.
12. **Bashorov, M.T.** The characteristics of EPR spectra as indicator of a molecular mobility level in polymers / M.T. Bashorov, G.V. Kozlov, G.E. Zaikov, A.K. Mikitaev // In book: Polymers as natural composites. Series: Nanotechnology science and technology; ed. by S.R. Matsuda. – Nova Science Publishers, 2011. – P. 61-72.
13. **Bashorov, M.T.** EPR spectra using for polymers molecular mobility description / M.T. Bashorov, G.V. Kozlov, A.K. Mikitaev, G.E. Zaikov // In book: Polymer and composites: Theory and practical applications. Series: Polymer science and technology; ed. by G.V. Kozlov, A.K. Mikitaev, G.E. Zaikov. – Nova Science Publishers, 2011. – P. 27-35.
14. **Kozlov, G.V.** Synergetics of glass transition for polymeric materials / G.V. Kozlov, M.T. Bashorov, A.K. Mikitaev, G.E. Zaikov // Journal of the Balkan Tribological Association. – 2011. – V. 17. – I. 4. – P. 568-573.
15. **Rudowicz, C.** The generalization of the extended Stevens operators to higher ranks and spins, and a systematic review of the tables of the tensor operators and their matrix elements / C. Rudowicz, C. Y. Chung // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2004. – V. 16. – № 32. – P. 5825-5847. DOI: 10.1088/0953-8984/16/32/018.
16. **Грушевская, Е.А.** Способ увеличения отношения сигнал/шум в ЭПР спектроскопии / Е.А. Грушевская, Е.А. Дмитриева, И.А. Лебедев и др. // Вестник Казахского национального университета. Серия физическая. – 2018. – Т. 65. – № 2. – С. 76-82.
17. **Nikolskiy, S.N.** Investigation of intermolecular proton exchange of 3,6-di-tert-butyl-2-oxyphenoxyl with *n*-phenylanthranilic acid by ESR spectroscopy method / S.N. Nikolskiy, F.Zh. Abilkanova, A.S. Golovenko, I.A. Pustolaikina, A.S. Masalimov // Bulletin of the Karaganda university. Chemistry Series. – 2020. – № 2 (98). – P. 35-41. DOI 10.31489/2020Ch2/35-41.
18. **Зиновьева, А.Ф.** Электронный парамагнитный резонанс в структурах с кольцевыми молекулами *GeSi* квантовых точек / А.Ф. Зиновьева, В.А. Зиновьев, А.В. Ненашев и др. // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2021. – Т. 113. – Вып. 1. – С. 58-62. DOI: 10.31857/S1234567821010080.
19. **Тихонов, Н.И.** ЭПР-исследование формирования серебросодержащих нанокомпозитов при термоллизе соли полиакрилонитрила / Н.И. Тихонов, С.С. Хуцишвили, Т.И. Вакульская и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2021. – Т. 63. – № 2. – С. 152-158. DOI: 10.31857/S2308113921010071.
20. **Камалова, Д.И.** ЭПР спектроскопическое исследование композиционных полимерных материалов / Д.И. Камалова, А.В. Умаров, С.С. Негматов // Universum: технические науки. – 2021. – № 1 (82). – 3 с.

References:

1. Buhler von K.-U. *Spezialplaste*. Berlin, Akademie-Verlag, 1978, 1015 p.
2. Kharaev A.M., Bazheva R.C., Parchieva M.M. et al. Aromatic polyethersulfones with improved physical and mechanical indices, *Polymer Science. Series D*, 2021, vol. 14, issue 2, pp. 280-283. DOI: 10.1134/S1995421221020118.
3. Shut P.I., Klimenko P.V., Lazorenko M.V. Priroda β -processa relaksacii v polisul'fone [The nature of the β -relaxation process in polysulfone], *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B [Polymer Science B]*, 1987, vol. 29, no. 4, pp. 276-278. (In Russian).
4. Bershtejn V.A., Egorov V.M. *Differencial'naya skaniruyushchaya kalorimetriya v fizikohimii polimerov* [Differential Scanning Calorimetry in Polymer Physicochemistry]. Leningrad, Khimiya Publ., 1990, 256 p. (In Russian).
5. Sasuga T., Hayakawa N., Yoshida K. Mechanical properties of electron-irradiated polysulphones, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1984, vol. 22, issue 3, pp. 529-533. DOI: 10.1002/pol.1984.180220315.
6. Lushchejkin G. A., Bolotina L. M., Polevaya M. K., Veslov V.V. Dielektricheskie svojstva polisul'fonov

- [Dielectric properties of polysulfones], *Plasticheskie Massy*, 1989, no. 2, pp. 37-40. (In Russian).
7. Colmenero J., Alegria A., Alberdi J.M., del Val J.J., Ucar G. New secondary relaxation in polymeric glasses: A possible common feature of the glassy state, *Physical Review B*, 1987, vol. 35, issue I. 8, pp. 3995-4000. DOI: 10.1103/PhysRevB.35.3995.
8. Vasserman A.M., Kovarskij A.L. *Spinovye metki i zondy v fizikohimii polimerov* [Spin labels and probes in the physicochemistry of polymers], Moscow, Nauka Publ., 1986, 246 p. (In Russian).
9. Bazheva R.Ch., Bashorov M.T., Kazancheva F.K. Issledovanie relaksacionnyh perekhodov v PK-PTMO blok-sopolimerah metodov spinovogo zonda [Investigation of relaxation transitions in PC-PTMO block copolymers by spin probe methods], *Vestnik Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya khimicheskie nauki*, 1999, no. 3, pp. 8-11. (In Russian).
10. Bazheva R.Ch., Bashorov M.T., Mikitaev A.K. Issledovanie temperaturnykh perekhodov v polikarbonat i polikarbonat-politetrametilenoksidnykh blok-sopolimerah [Investigation of temperature transitions in polycarbonate and polycarbonate-polytetramethylene oxide block copolymers], *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya*, 2007, no. 8, pp. 35-40 (In Russian).
11. Bashorov M.T., Kozlov G.V., Zaikov G.E., Mikitaev A.K. Polymers as natural nanocomposites: The structural analysis of thermo-physical properties, *Polymers as natural composites. Series: Nanotechnology science and technology*, ed. by S.R. Matsuda. Nova Science Publishers, 2011, pp. 31-38.
12. Bashorov M.T., Kozlov G.V., Zaikov G.E., Mikitaev A.K. The characteristics of EPR spectra as indicator of a molecular mobility level in polymers: *Polymers as natural composites. Series: Nanotechnology science and technology*, ed. by S.R. Matsuda. Nova Science Publishers, 2011, pp. 61-72.
13. Bashorov M.T., Kozlov G.V., Mikitaev A.K., Zaikov G.E. EPR spectra using for polymers molecular mobility description, in book: *Polymer and composites: Theory and practical applications. Series: Polymer science and technology*, ed. by G.V. Kozlov, A.K. Mikitaev, G.E. Zaikov. Nova Science Publishers, 2011, pp. 27-35.
14. Kozlov G.V., Bashorov M.T., Mikitaev A.K., Zaikov G.E. Synergetics of glass transition for polymeric materials, *Journal of the Balkan Tribological Association*, 2011, vol. 17, issue 4, pp. 568-573.
15. Rudowicz C., Chung C. Y. The generalization of the extended Stevens operators to higher ranks and spins, and a systematic review of the tables of the tensor operators and their matrix elements, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, vol. 16, no. 32, pp. 5825-5847. DOI: 10.1088/0953-8984/16/32/018.
16. Grushevskaya E.A., Dmitrieva E.A., Lebedev I.A. i dr. Sposob uvelicheniya otnosheniya signal/shum v EPR spektroskopii [Method of increase of signal/noise ratio in EPR spectroscopy], *Vestnik Kazahskogo nacional'nogo universiteta. Seriya fizicheskaya [Recent Contributions to Physics]*, 2018, vol. 65, no. 2, pp. 76-82 (In Russian).
17. Nikolskii S.N., Abilkanova F.Zh., Golovenko A.S., Pustolaikina I.A., Masalimov A.S. Investigation of intermolecular proton exchange of 3,6-di-tert-butyl-2-oxyphenoxyl with n-phenylanthranilic acid by ESR spectroscopy method, *Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series*, 2020, no. 2 (98), pp. 35-41. DOI 10.31489/2020Ch2/35-41.
18. Zinov'eva A.F. Zinov'ev V.A., Nenashev A.V. i dr. Electron spin resonance in heterostructures with ring molecules of GeSi quantum dots, *JETP Letters*, 2021, vol. 113, issue 1, pp. 52-56. DOI: 10.1134/S0021364021010112.
19. Tihonov N.I., Hucishvili T.I., Vakul'skaya N.P. Kuznecova, Emel'yanov A.I., Pozdnyakov A.S. Formation of silver-containing nanocomposites during thermolysis of polyacrylonitrile salt: EPR study, *Polymer Science, Series B*, 2021, vol. 63, issue2, pp. 175-181. DOI: 10.1134/S1560090421010073.
20. Kamalova D.I., Umarov A.V., Negmatov S.S. EPR spektroskopicheskoe issledovanie kompozitsionnykh polimernykh materialov [EPR spectroscopic study of composite polymer materials], *Universum: tekhnicheskie nauki*, 2021, no. 1 (82). 3 p. (In Russian).

Original paper

STUDY OF RELAXATION TRANSITIONS IN SOME AROMATIC POLYESTERS

A.M. Kharaev, R.Ch. Bazheva

Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.928

Abstract: The spin probe method was used to systematically study the main relaxation transitions of rigid-chain glassy polymers in a wide temperature range using spin probes of different sizes using polysulfone as an example. In the main relaxation region of aromatic polyesters, two inflections were found using the spin probe method. The two inflections found in the temperature dependence of the rotation correlation time are the result of unfreezing of segmental mobility in regions with different

packing of segments. It was shown that the high-temperature inflection corresponds to the defrosting of the cooperative-type segmental mobility (α -transition), and the inflection at a lower temperature corresponds to the β -defrosting of the segmental mobility of the local type (the α' -process). To explain the nature of this transition, a theoretical model of the polymer was used, where it is assumed that different levels of supramolecular organization are possible in amorphous polymers, i.e. the existence of more ordered and more densely packed regions, which alternate with looser and less ordered regions. The influence of various factors on the position of the α' -transition on the temperature scale is investigated. The choice of the probe volume on the basis of a strictly substantiated model of its motion made it possible to reveal the relationship between the rotational motion of the probe and the motion of individual segments of the amorphous polymer below the glass transition temperature.

Key words: polyester, polysulfone, polycarbonate, spin probe method, glass transition temperature, pre-carbonate temperature.

Хараев Арсен Мухамедович – д.х.н., профессор, директор института химии и биологии ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Бажева Рима Чамаловна – д.х.н., профессор кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений института химии и биологии ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Arsen M. Kharaev – Dr. Sc., Professor, Director of the Institute of Chemistry and Biology, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Rima Ch. Bazheva – Dr. Sc., Professor, Department of Organic Chemistry and Macromolecular Compounds, Institute of Chemistry and Biology, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Поступила в редакцию/received: 15.07.2021; после рецензирования/ revised: 20.08.2021; принята/accepted 25.08.2021.