

УДК 541.64 : 539

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

А. Д. Габараева, Н. И. Шишкин

Как известно, в ориентированных полимерах релаксационные процессы протекают главным образом за счет перегруппировки звеньев молекул, т. е. изменения конформаций цепей и их дезориентации [1]. Ранее нами изучались процессы ориентации и дезориентации молекул в образцах аморфного полистирола методом двойного лучепреломления [2]. Рассматривалось сеточное строение аморфных полимеров и напряженное состояние различных молекул, участвующих в образовании напряженной сетки. Оказалось, что отжиг ориентированных образцов с незакрепленными концами (свободный отжиг) при температуре, равной температуре стеклования полимера, 110° и длительностью в 20 сек. приводит к полной дезориентации всех молекул образца. Метод двойного лучепреломления дает информацию только о средней степени ориентации молекул. Однако хорошо известно, что аморфные полимеры, а также аморфная фаза кристаллизующихся полимеров имеют сложное строение. Молекулы таких полимеров могут иметь множество различных конформаций, каждая из которых образуется путем чередования различных поворотных изомеров [3]. В работе [4] представлены данные по изменению ориентации и насыщенности различных конформаций молекул как в аморфной, так и кристаллической областях полиэтилена (ПЭ) при его вытяжке при комнатной температуре.

Данная работа посвящена изучению процессов дезориентации различных конформаций молекул, расположенных в аморфной фазе частично кристаллического, предварительно ориентированного ПЭ низкого давления при его отжиге. Температура стеклования аморфной фазы ПЭ находится в области отрицательных температур. Поэтому при комнатной температуре ориентированные конформации аморфной фазы могут быть устойчивыми только из-за связи их с кристаллической фазой полимера.

Насколько нам известно, данных о релаксационных процессах отдельных конформаций в ориентированном частично кристаллическом полимере в литературе нет. В нашей работе был использован метод поляризованной ИК-спектроскопии, который позволяет наблюдать ориентацию различных конформаций, а также изменение их концентрации.

Методическая часть

Образцы для испытаний вырубали из пленки ПЭ низкого давления в форме двухсторонних лопаток. Толщина их была для полос 1075, 1310, 1352 и 1894 см⁻¹ ~ 0,085 см, а для частоты 720 см⁻¹ ~ 0,005 см. Вытяжку образцов в 6—9 раз производили при комнатной температуре (~ 20°) в машине для растяжения. Затем образец вынимали из машины и производили запись спектра. После этого образец помещали в термостат и отжигали с незакрепленными концами в определенном температурно-временном режиме. За отжигом опять следовала запись спектра при комнатной температуре и определение размеров образца.

Температуру отжига $T_{\text{отж}}$ меняли от 20 до 100°, а время $t_{\text{отж}}$ — от 1 часа до 2 недель.

Спектры образцов записывали на дифракционном спектрометре DS-403G и на UR-40. Толщину образцов измеряли на вертикальном компараторе ИЗВ-1.

Для решения поставленной задачи мы выбрали частоты, приведенные в таблице. На полосу 720 см^{-1} налагаются весьма интенсивные полосы с частотами 720 и 730 см^{-1} , связанные с маятниковыми колебаниями групп CH_2 в кристаллических частях полимера. Известно [6], что коэффициенты поглощения этих полос одинаковы. Это обстоятельство было нами использовано для определения поглощения на частоте 720 см^{-1} , связанного с конформациями $-GTmG-$, $m > 2$, расположеными только в аморфных участках. С этой целью из оптической плотности поглощения на частоте 720 см^{-1} вычитали оптическую плотность на частоте 730 см^{-1} . Полученная разность равна искомому поглощению.

Факторы ориентации f различных конформаций и их концентрации рассчитываются по следующим формулам [5, 7]:

$$\frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + 2A_{\perp}} = f \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2}$$

$$KC = \frac{A_{\parallel} + 2A_{\perp}}{3d},$$

где A_{\parallel} и A_{\perp} — оптические плотности поглощения при направлениях электрического вектора, падающего на образец излучения параллельно и перпендикулярно направлению оси ориентации образца, d — толщина образцов, см, K — коэффициент поглощения, C — число поглощающих осцилляторов, см^3 .

Результаты измерений

Мы попытались обнаружить проявление процессов релаксации при комнатной температуре. Однако, как непосредственно после вытяжки, так и при длительном (две недели) выдерживании ориентированных образцов ПЭ при 20°, мы не обнаружили каких-либо изменений ни фактора ориентации, ни концентрации конформаций молекул, приведенных в таблице. При повышении температуры отжига до 65° и выше наблюдается заметное изменение концентрации различных конформаций и их факторов ориентации со временем отжига.

Из рис. 1,а видно, что концентрация различных конформаций от температуры и времени отжига меняется по-разному. Экстинкция полос 1894, 1075 и 1310 см^{-1} при отжиге практически не меняется. Концентрация $-GG$ -конформаций (полоса 1352 см^{-1}) с увеличением времени и повышением температуры отжига растет и при $T_{\text{отж}} = 100^\circ$ и $t_{\text{отж}} = 3$ часа становится равной количеству их в неориентированном образце. Концентрация $-GTmG$ ($m > 2$)-конформаций с увеличением $T_{\text{отж}}$ и $t_{\text{отж}}$ непрерывно уменьшается. Рост концентрации *гош*- и уменьшение концентрации *транс*-конформаций указывает на то, что релаксационные процессы идут за счет свертывания полимерных молекул.

Вместе с изменением концентрации происходит уменьшение фактора ориентации выбранных нами конформаций молекул. Из 1,б и 2 видно, что фактор ориентации кристаллов (рис. 1,б, кривая 1) в процессе отжига остается без изменения, в то время как факторы ориентации конформаций в аморфной фазе уменьшаются с разной скоростью. Скорость уменьшения фактора ориентации зависит от степени сворнутости участка полимерной цепочки. Ориентация свернутых участков ($-TGT-$, $-GG-$, $GTG-$) уже при $t_{\text{отж}} = 3$ часа падает практически до нуля, в то время как ориентация вытянутых участков ($-GTmG-$, $m > 2$) даже при многочасовом отжиге при $T_{\text{отж}} = 100^\circ$ падает незначительно. В то же время концентрация последних заметно уменьшается. Короткие участки молекул ПЭ, содержащие

Частоты колебаний, соответствующие различным конформациям молекул в аморфной фазе ПЭ
(Лит. данные [3, 5])

Частота, см^{-1}	Конформация	Угол между дипольным моментом и осью молекулы α
1075	$-TGT-$ *	90
1310	$-GTG-$	0
1352	$-GG-$	0
720	$-GTmG-$, $m > 2$	90
1894	Кристалл	90

* T — *транс*-, C — *гош*-изомер.

транс- и *гош*-изомеры, выходят из ориентированного состояния, оставляя практически неизменной ориентацию длинных *транс*-последовательностей.

Фактор ориентации кристаллов и экстинкция полосы 1894 см^{-1} в процессе отжига остаются без изменения. Ранее [4] были получены данные,

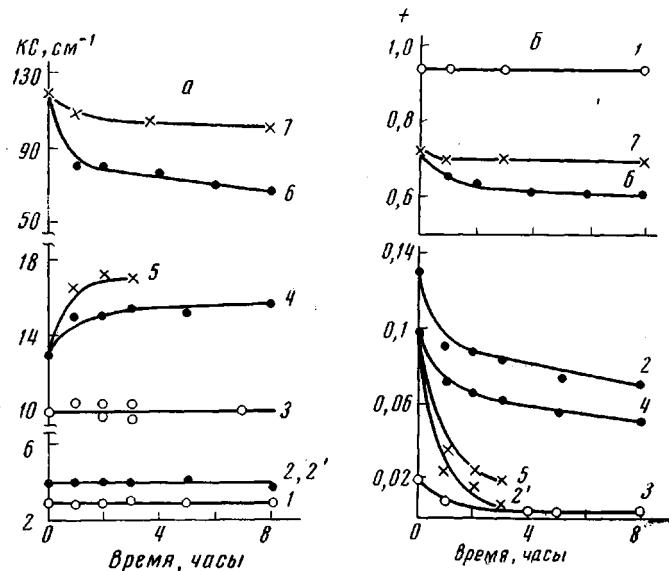


Рис. 1. Зависимость экстинкций полос (a) и f (б), соответствующих конформациям 1894 см^{-1} (кристалл) (1), 1075 см^{-1} ($-TGT-$) (2, 2'), 1310 см^{-1} ($-GTG-$) (3), 1352 см^{-1} ($-GG-$) (4, 5) и 720 см^{-1} ($-GTmG-$, $m > 2$) (6, 7) молекул ПЭ в аморфной фазе от длительности отжига при $T_{\text{отж}} = 65$ (1–4, 7) и 100° (1, 2', 3, 5, 6)

показывающие постоянство экстинкции полосы 1894 см^{-1} у вытянутых до различной степени (до $L = 9$) образцов ПЭ. В совокупности данные показывают, что на кристалличность ПЭ низкого давления ($\chi = 70\%$), равно

как и на число *транс*-конформаций в кристаллической области, при комнатной температуре не влияет ни степень ориентации, ни количественный состав конформаций аморфной фазы, ни отжиг образцов при повышенных температурах (до $T_{\text{отж}} = 100^\circ$). Описанные здесь релаксационные процессы в кристаллизующихся полимерах идут в основном в аморфной фазе.

Сравнивая эти данные с результатами, ранее полученными на аморфных полимерах, мы видим, что релаксационные процессы в аморфной фазе ориентированного частично кристаллического полимера при его свободном отжиге идут более медленно, чем в полностью аморфных полимерах. Следует, однако, отметить, что фиксирование длины ориентированных образцов полностью аморфных полимеров при их отжиге (изометрический отжиг) значительно замедляет релаксационные процессы. При этом скорость релаксации и дезориентации оказывается

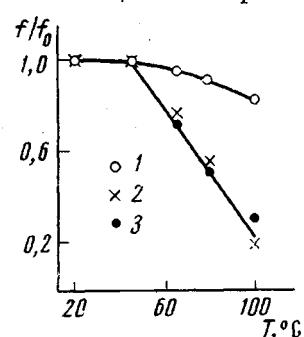


Рис. 2. Зависимость относительного фактора ориентации для различных конформаций молекул полизтилена от температуры отжига: ($-GTmG-$, $m > 2$) (1), ($-TGT-$) (2) и ($-GG-$) (3), f_0 — фактор ориентации до начала отжига; $t_{\text{отж}} = 1$ час

тем меньшей, чем длиннее молекулярные цепочки, на которых создана ориентация молекул в аморфном полимере [2]. Длина цепочки определяется расстоянием между двумя узлами, имеющими кинетическую природу,

в которых молекула закреплена в условиях ориентационной вытяжки полимера. Таким путем нам удавалось сохранять ориентированное состояние образца до температур на 30–40° выше температуры стеклования. Сохранение ориентированного состояния аморфной фазы ПЭ до 60–100°, т. е. до температур, близких к температуре плавления кристаллов, объясняется, по-видимому, той же причиной — свободный отжиг ПЭ происходит как бы при фиксированной длине образцов, а ориентированные молекулярные цепочки в аморфной фазе оказываются достаточно длинными. Длину цепочки в этом случае можно считать достаточной, если она соизмерима с большим периодом, который у ПЭ, как известно [8], равен всего лишь 180–200 Å. Узлами, в которых закреплены цепочки аморфной фазы, являются прочные кристаллиты. Малая усадка ориентированного ПЭ при его отжиге (20% усадки при $T_{отж} = 100^\circ$ и $t_{отж} = 13$ час.) также указывает на то, что условия свободного отжига близки к условиям отжига изометрического.

Выводы

1. При комнатной температуре в частично кристаллическом ориентированном полиэтилене (ПЭ) релаксационные процессы и дезориентация молекул в аморфной фазе (так же, как и в кристаллической) не обнаружены.

2. Показано, что релаксационные процессы идут при 65° и выше за счет конформационных переходов и дезориентации различных конформаций молекул в аморфной фазе. Скорость релаксационных процессов уменьшается с уменьшением степени свернутости конформаций.

3. Сделано заключение, что релаксация и дезориентация молекул аморфной фазы при свободном отжиге образцов происходит в условиях, близких к условиям изометрического отжига.

4. Степень кристалличности ПЭ низкого давления при комнатной температуре остается неизменной при вариации в широких условиях степени вытяжки и отжига при повышенных температурах.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
10 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, *Физико-химия полимеров*, изд-во «Химия», 1968.
2. М. Ф. Милагин, Н. И. Шишкян, А. Д. Габараева, *Физика твердого тела*, 6, 1413, 1964.
3. R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.*, 7, 1316, 1967.
4. А. Д. Габараева, Н. И. Шишкян, *Высокомолек. соед.*, Б14, 761, 1972.
5. B. E. Read, R. S. Stein, *Macromolecules*, 1, 116, 1968.
6. R. S. Stein, G. B. B. M. Sutherland, *J. Chem. Phys.*, 22, 1993, 1954.
7. И. И. Новак, В. И. Веттегренъ, *Высокомолек. соед.*, 6, 706, 1964.
8. A. Peterlin, *J. Polymer Sci.*, C18, 123, 1967.

RELAXATION PROCESSES IN DRAWN POLYETHYLENE

A. D. Gabaraeva, N. I. Shishkin

Summary

The polyethylene samples drawn at room temperature were heat treated at different temperatures (20–100°) and annealing times (one hour — two weeks). The ends of the samples were not fastened. The effect of this treatment on the number of trans (T) — gauche (G) conformations and their orientation factors at room temperature was studied by IR-spectroscopy. It was shown that the crystallinity and the orientation factor in the crystallized part of the samples do not change. The orientation factors of short amorphous — GG —, — $G TG$ — and — TGT -conformations remain constant upon heating up to 20–65° and fall nearly to zero at 100°. The orientation factor of the long amorphous — $G TmG$ — ($m > 2$) conformations remains constant upon heating up to 60° and shows little decrease when heated at 100°. A conclusion is made that the relaxation processes and the deorientation of each conformation in the polyethylene samples at these temperatures were developing in such a manner as if annealing were carried out at fixed sample length.