

УДК 541.64 : 535.367 : 539.2 : 547 (1'128+313)

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ β -
И γ -РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В СОПОЛИМЕРАХ ЭТИЛЕНА
С ВИНИЛСИЛАНАМИ И НЕКОТОРЫМИ ДРУГИМИ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИМИ МОНОМЕРАМИ**

C. M. Самойлов, B. A. Аулов

Введение сомономера в цепь полиэтилена низкой плотности понижает температуры максимумов радиотермолюминесценции, расположенные при 130, 157 и 180–185° К для исходного полимера. β -Максимум (240° К для ПЭ) отнесен к размораживанию подвижности проходных молекул в аморфных прослойках полимера. Те сомономеры, звенья которых не входят в кристаллиты (винилтристилсан), ослабляют натяжение проходных молекул, что ведет к понижению T_β . При включении звеньев относительно небольших сомономеров (винилтриметилсилан) в малых количествах (до 3–4 мол. %) в кристаллиты натяжение проходных молекул и T_β не меняются. Усиление межмолекулярного взаимодействия при введении сомономеров (изопропенилкарбон) смещает T_β полиэтилена к высоким температурам. С приведенным объяснением согласуется изменение плотности, $T_{пл}$ и $T_{кр}$ сополимеров.

Сополимеры этилена с незначительным содержанием звеньев других сомономеров близки по структуре к ПЭ, и можно ожидать, что их изучение позволит получить новые сведения о природе релаксационных переходов ПЭ. С этой целью в настоящей работе методом радиотермолюминесценции (РТЛ) исследовано влияние состава сополимеров и химического строения сомономеров (элементоорганических и винилацетата) на положение β - и γ -релаксационных переходов сополимеров этилена. Высокая чувствительность метода РТЛ к изменению характера молекулярной подвижности в полимерах и точность определения положения релаксационных переходов [1, 2] позволяют следить за изменениями названных свойств при введении в ПЭ незначительных количеств звеньев сомономеров.

Перечень мономеров, использованных для получения сополимеров этилена, приведен в таблице (ниже сомономеры обозначены m); для лучшего понимания свойств сополимеров они разделены на три группы. Сополимеры получали в лабораторном автоклаве в массе при 1400 ат, 160° с ди-трет.бутилперекисью, переосаждали и сушили до постоянного веса в вакууме; состав сополимеров определяли по данным элементного анализа [3–8]. Сополимеры, содержащие до 7 мол. % мономеров I и IX*, контрольный ПЭ и все сополимеры с мономерами II, III, IV, X и XI получали в совершенно одинаковых условиях, когда изменяли только химическое строение m и содержание m в исходной реакционной смеси. ММ сополимеров определяли вискозиметрическим, а для контрольного ПЭ и сополимеров с I и IX – эбуллиоскопическим методами. С увеличением содержания m молекулярная масса сополимеров понижалась, но до содержания ~2 мол. % m она оставалась >10 000, что видно, например, из приведенных ниже данных.

m_I , мол. %	0,5	1,0	1,3	4,5	5,9	7,3	9,5	11,7	13,5
$M_n \cdot 10^{-3}$	19,0	18,2	8,0	7,0	5,0	4,7	4,5	3,6	2,0
m_{IX} , мол. %	0	0,3	1,4	5,4	8,2	10,6			
$M_n \cdot 10^{-3}$	20,0	19,0	12,9	7,4	4,3	2,2			

* Сополимеры с более высоким содержанием звеньев I и IX получали при повышенной концентрации инициатора в реакционной смеси.

Сомономеры, использованные для получения сополимеров с этиленом

Соединение	Обозначение	Соединение	Обозначение
Первая группа		Вторая группа	
$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	I	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$	IX
$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	II	$\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CO})\text{CH}_3$	X
$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	III	Третья группа	
$\text{CH}_2=\text{CHSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$	IV	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{O}\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---})_3$	XI
$\text{CH}_2=\text{CHSn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	V	$\text{CH}_2=\text{CHPO}(\text{O}\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---})_2$	XII
$\text{CH}_2=\text{CHPO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	VI	$\text{CH}_2=\text{CH} \left[\begin{array}{c} \text{Fe} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right]$	XIII
$\text{CH}_2=\text{CHPO}(\text{O-изо-C}_4\text{H}_9)_2$	VII	$\text{CH}_2=\text{C} \left[\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{---} \left[\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{H}_{10} \end{array} \right]$	XIV
$\text{CH}_2=\text{CHPO}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{Cl})_2$	VIII		

Для исследования РТЛ и плотности d образцы полимеров толщиной соответственно 0,1 и 1 μm готовили прессованием при 120–160° (охлаждение до комнатной температуры в течение ~15 мин.). Для РТЛ образцы, как правило, вакуумировали ($5 \cdot 10^{-3}$ тор) не менее 2 час. при комнатной температуре, охлаждали в вакууме до температуры жидкого азота, после чего вскрывали ампулу, и образцы переносили непосредственно в жидкий азот для облучения (Co^{60} , мощность дозы 0,67 $M\text{рад}/\text{час}$). Разогрев вели со скоростью 15 $\text{град}/\text{мин}$, относительная точность определения положения максимума РТЛ $\pm 2^\circ$.

Температуры плавления и кристаллизации сополимеров определяли методом ДТА (по максимуму на кривой, точность $\pm 0,5^\circ$, скорость 2 $\text{град}/\text{мин}$) с использованием медь-константановых термопар диаметром 0,1 μm , которые помещали непосредственно внутрь образцов весом 0,1 г. Образцом сравнения служило вазелиновое масло. Плотность определяли гидростатическим методом в водно-спиртовом растворе.

Кривые РТЛ для ПЭ низкой плотности вакуумированного перед облучением (рис. 1), имеют три максимума: при температуре 240° К (β), при 130° К (γ_2) и менее ярко выраженный максимум при 180–185° К (γ_1). Кривые РТЛ образцов, до облучения находившихся в атмосфере, в дополнение к перечисленным имеют интенсивный максимум при 157° К (γ_1). Максимумы при 130, 157 и 240° К расположены в температурных интервалах известных релаксационных переходов ПЭ [2, 9–13]. Кроме того, энергии активации максимумов РТЛ и соответствующих релаксационных переходов ПЭ близки между собой [2, 10, 14]. На этом основании мы отождествляем положение релаксационного перехода и положение максимума РТЛ. Этого нельзя сделать в отношении соответствующих интенсивностей, так как на интенсивность РТЛ сильное влияние оказывает химическая природа звеньев макромолекул. Релаксационный переход при 180–185° К другими методами обычно обнаружить не удается. В данном случае этот переход проявляется, по-видимому, только благодаря высокой чувствительности метода РТЛ [15].

Рассмотрим отдельно изменения, происходящие в каждом релаксационном переходе. Более подробно остановимся на сополимерах этилена с мономерами I (винилтриэтилсиликан) и IX (винилтриметилсиликан).

β -Переход. Для большинства сополимеров (первая группа) T_β заметно понижается по сравнению с контрольным ПЭ уже при малом содержании сомономера (2–3 мол. %). Положение β -перехода других сополимеров (вторая и третья группы, кроме сополимеров с XIV) при таком содержании m практически еще совпадает с T_β для ПЭ, а в случае сополимера с XIV – даже заметно (на ~15° выше (рис. 2). Более детальное исследование зависимости T_β от концентрации m показало, что для сополимеров с I и IV T_β уменьшается, начиная с содержания m меньше 1 мол. %. Для

сополимеров с мономерами IX и X значение T_g практически не меняется вплоть до ~4 мол. % m , после чего понижается. Для сополимеров с XIV T_g возрастает, начиная с содержания m меньше 1 мол. % (рис. 3, 4).

Объяснить понижение T_g , начиная с очень незначительных концентраций сомономера ($m < 1$ мол. %, мономеры I и IV), можно, если предположить, как и в работах Бойера [12, 16], что β -переход (верхняя температура стеклования по Бойеру) обусловлен размораживанием подвижности проходных молекул в аморфных областях полимера. Существенно, что эти

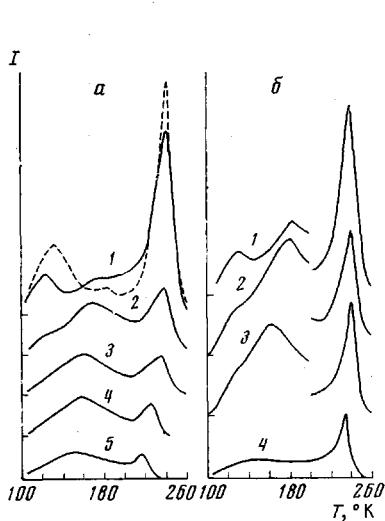


Рис. 1

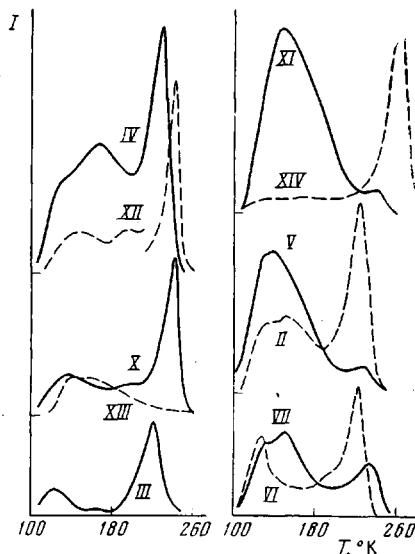


Рис. 2

Рис. 1. Кривые РТЛ сополимеров этилена с мономерами I (а) и IX (б) с различным содержанием m :

а: 1 — 0,4, 2 — 1,3, 3 — 3,0, 4 — 5,9, 5 — 9,5 мол. % (пунктиром дана кривая для исходного ПЭ); б: 1 — 0,2, 2 — 1,2, 3 — 4,0, 4 — 10,6 мол. %. (Здесь и на рис. 2 — доза 0,1 Мрад, скорость разогрева 15 град/мин, образцы вакуумированы перед облучением; I — интенсивность светения, произвольные единицы)

Рис. 2. Кривые РТЛ сополимеров этилена с различными сомономерами при содержании m 2,5 (IV), 2,9 (XII), 3,1 (X), 2,5 (XIII), 2,2 (III), 1,5 (XI), 2,4 (XIV), 2,7 (V), 3,3 (II), 2,2 (VII), 2,2 мол. % (VI) (Цифры у кривых соответствуют обозначению сомономеров в таблице)

участки макромолекул напряжены, так как оба их конца закреплены в различных кристаллитах. Введение громоздких заместителей в цепь ПЭ приведет к тому, что из кристаллитов будут исключены более длинные участки молекул. В результате напряженность проходных молекул, а следовательно, и T_g уменьшаются.

Обратим внимание, что такой процесс уменьшения напряженности проходных молекул должен происходить задолго до того, как присутствие звеньев сомономеров нарушит заметным образом структуру кристаллических областей. Действительно, обычно складка в ламелях ПЭ образована ~100 звеньями CH_2 [17–19], и поэтому заметное нарушение кристаллической структуры ПЭ следует ожидать только начиная с содержания сомономера ~2 мол. %, когда расстояние между соседними звеньями сомономера станет меньше длины складки. Подтверждением сказанного служит поведение $T_{\text{пл}}$, $T_{\text{кр}}$ и плотности сополимеров с мономерами I (рис. 5), II и IV [6] и VI–VIII [7]. Действительно, понижение $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кр}}$ этих сополимеров начинается практически только при содержании m больше 1 мол. %. Кроме того, при содержании названных сомономеров 1–3 мол. % изменяется характер зависимости плотности сополимеров от содержания m , и это изменение состоит в том, что $\Delta d/\Delta m$ становится меньше.

Таким образом, отнесение β -максимума к размораживанию подвижности проходных молекул естественно объясняет его смещение к низким температурам при введении уже малых количеств сомономеров, когда кристаллическая структура ПЭ еще остается неизменной.

Для объяснения особенностей поведения β -перехода сополимеров второй группы следует принять во внимание, что мономеры IX и X имеют среди всех m наименьшие размеры. Можно предположить, что при малом содержании звеньев IX и X включаются в кристаллиты с образованием

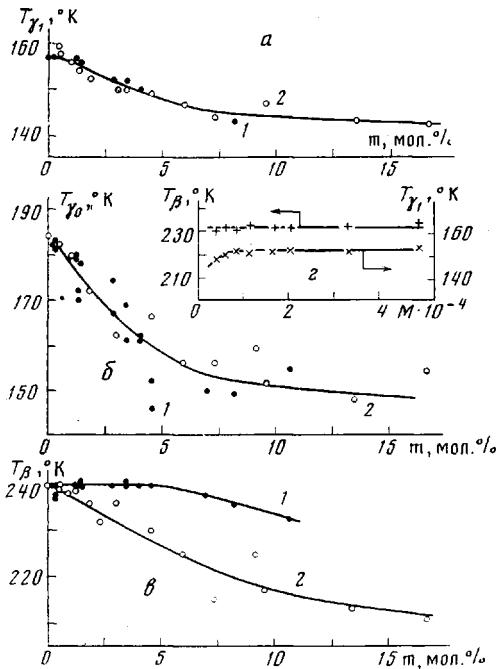


Рис. 3

Рис. 3. Положение γ_1 -*(a)*, γ_0 -*(b)* и β -максимумов *(c)* в зависимости от состава сополимеров этилена с мономерами IX *(1)* и I *(2)* и зависимость T_B и T_{γ_1} от молекулярной массы для ПЭ низкой плотности *(c)* (T_B фракций ПЭ определена для невакуумированных образцов)

Рис. 4. Зависимость положения β -максимума от содержания сомономера m для сополимеров этилена с мономерами IV *(1)*, X *(2)* и XIV *(3)*

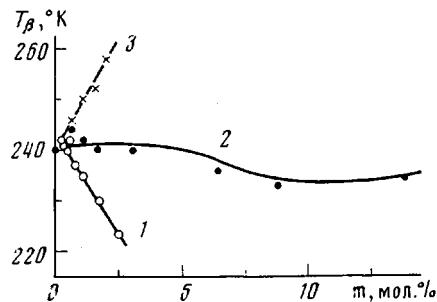


Рис. 4

дефектов, не уменьшая таким образом напряжения проходных молекул и соответственно значение T_B . Значительное содержание сомономеров IX и X приводит к аморфизации кристаллитов и к облегчению сегментальной подвижности участков молекул в аморфной фазе. Предположение о возможности включения в кристаллическую структуру ПЭ звеньев сомономеров такого, или близкого к нему размера уже было высказано для X, а также для (C_3-C_7) -олефинов на основании рентгенографических данных [20–23].

Поведение плотности, $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кр}}$ сополимера этилена с мономером IX согласуется со сказанным предположением. Дефектность кристаллической структуры этого сополимера приводит к изменению d , $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кр}}$ уже при содержании звеньев IX меньше 1 мол. %. В результате при небольшом содержании m плавление и кристаллизация сополимеров с IX происходят при более низких температурах, чем сополимеров с I. Кроме того, не наблюдается изменения в характере зависимости d от содержания сомономера IX в отличие от указанного выше эффекта для плотности сополимеров с I (рис. 5).

В целом эффект понижения T_B сополимеров с ростом начального содержания звеньев m согласуется с литературными данными для сополимеров этилена с алкилакрилатами [24] и олефинами [22, 25, 26]. Для сополимеров этилена с мономером X (винилацетат) в работах [24, 27] при исследовании общего характера изменения положения перехода в зависимости от состава было установлено, что T_B не меняется вплоть до содер-

жания ~ 30 мол. % X, после чего увеличивается. Однако детальное исследование сополимеров с X многими методами показывает, что на зависимости положения T_g от состава этих сополимеров также имеется вполне заметный (10–20°) минимум при содержании ~ 10 мол. % X [28, 29]. Возможно, что эффект понижения T_g характерен для сополимеров этилена, содержащих неактивные к межмолекулярному взаимодействию боковые группы, в отличие от сополимеров этилена, для которых взаимодействие боковых групп (например, спиртовых [30] или кислотных [31]) макромолекул в аморфной фазе повышает T_g с ростом содержания сомономера.

Менее ясна причина повышения T_g с ростом концентрации звеньев мономера XIV (изопропенилкарборап). Заслуживает внимания то обстоя-

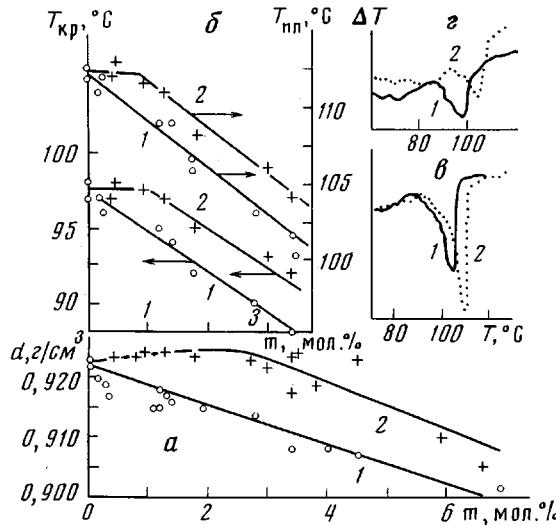


Рис. 5. Изменение плотности (a), температуры плавления и кристаллизации (б) сополимеров этилена с мономерами IX (1) и I (2). Кривые ДТА приведены для сополимеров с содержанием сомономера 1,3 (б) и 3,4 мол. % (г)

тельство, что карборановая группа отличается большим дипольным моментом (4,5 дебая для *o*-карборана [32]) и наличием делокализованных связей. Для таких групп, вероятно, повышенено межмолекулярное взаимодействие, что приводит к повышению T_g . Возможно, что именно увеличение межмолекулярного взаимодействия под влиянием ароматических групп [33] препятствует понижению T_g с ростом концентрации звеньев XI, XII и XIII (винилферроцен).

Ввиду того, что при изменении состава сополимеров меняется их молекулярная масса, необходимо рассмотреть влияние ММ на положение релаксационных переходов. С этой целью была исследована РТЛ фракций промышленного ПЭ низкой плотности с молекулярной массой 50 000–4000. Оказалось, что положения как β -, так и γ_1 -максимумов не меняются при изменении ММ вплоть до 6000–8000 (рис. 3, г). При дальнейшем уменьшении молекулярной массы максимумы РТЛ, в первую очередь γ_1 , смещаются к низким температурам, однако это смещение не превышало 3–5°. В то же время в соответствующем диапазоне молекулярных масс наблюдается значительно большее смещение всех максимумов в зависимости от состава сополимеров (рис. 3, 4). Кроме того, для ряда сополимеров положение T_g не меняется при значительном содержании звеньев m (например, до ~ 4 мол. % для мономера IX), а для сополимеров с XIV

значение T_g даже увеличивается по сравнению с T_g ПЭ. Наконец, в отличие от эффекта усиления γ_0 -максимума при введении звеньев m (см. ниже), уменьшение молекулярной массы ПЭ не приводит к увеличению интенсивности γ_0 -максимума (по сравнению с другими максимумами) на кривой РТЛ для ПЭ.

Учитывая все эти результаты, мы считаем, что смещение релаксационных переходов при введении звеньев сомономеров в цепь ПЭ обусловлено, в первую очередь, присутствием этих звеньев, а не сопутствующим изменением молекулярной массы. Добавим, что поскольку для ПЭ низкой плотности и разветвленных сополимеров этилена при уменьшении молекулярной массы до ~ 4000 происходит небольшое повышение T_{pl} , T_{cr} и плотности [34], понижение названных показателей с ростом содержания в сополимерах звеньев I и IX обусловлено присутствием звеньев сомономеров.

γ_0 -Переход. Особенно чувствительным к введению звеньев m в цепь ПЭ оказался максимум на кривой РТЛ при $180-185^\circ\text{K}$. С ростом содержания сомономера T_{γ_0} быстро понижается, достигая $\sim 150^\circ\text{K}$ (рис. 1, 3). При этом для сополимеров с I, IV и IX снижение T_{γ_0} начинается уже при очень незначительном (менее 1 мол. %) содержании сомономера. Интенсивность γ_0 -максимума в области малых содержаний m резко возрастает, так что, начиная с ~ 1 мол. % m , γ_0 -максимум становится одним из основных на кривых РТЛ сополимеров. Для сополимеров этилена с другими сомономерами изменение γ_0 -максимума детально не было исследовано, однако отметим, что для каждого из них также имеется один максимум в интервале $150-180^\circ\text{K}$ (рис. 2).

Для объяснения высокой чувствительности γ_0 -максимума к введению звеньев m в цепь ПЭ необходимо предположить, во-первых, что этот релаксационный переход связан с размораживанием подвижности небольших участков цепей, что согласуется с его положением на температурной шкале (ниже β -перехода) и, во-вторых, что он происходит в тех областях полимера, где концентрируются звенья сомономеров. Это могут быть, например, складчатые поверхности кристаллитов. Звенья m должны эффективно разрыхлять эти области, в частности за счет образования нерегулярных петель, что облегчает подвижность малых сегментов молекул и ведет к смещению γ_0 -перехода в низкотемпературную область. Можно предположить, что γ_0 - и γ_1 -переходы обусловлены размораживанием подвижности одних и тех же сегментов (три-четыре CH_2 -группы, которые обычно относят к γ_1 -переходу), но локализованы в различных областях полимера, отличающихся характером упаковки молекул. При этом относительно более напряженными являются участки молекул на складчатых поверхностях кристаллитов, что и обуславливает появление γ_0 -перехода, расположенного выше γ_1 -перехода.

γ_1 - и γ_2 -Переходы. Введение сомономера во всех случаях приводит к смещению γ_1 -перехода ПЭ в сторону более низких температур. Судя по данным для сополимеров с I и IX, смещение T_{γ_1} закономерно возрастает с увеличением содержания звеньев m (рис. 3), что обусловлено, по-видимому, уменьшением межмолекулярного взаимодействия при введении в цепь ПЭ звеньев с разветвлением, в результате чего подвижность малых сегментов цепи повышается. Относительно γ_2 -максимума, который находится на границе области наблюдения, можно только ориентировочно заключить, что в ряде случаев (рис. 1, a) он также смещается в сторону низких температур. Заметим, что для сополимеров этилена раздельный анализ γ_1 - и γ_2 -переходов ранее не проводился. Было сообщено только о понижении температуры перехода $\sim 140^\circ\text{K}$ с ростом содержания сомономера [24, 26, 29], хотя в некоторых работах смещение этого перехода обнаружено не было [22].

Таким образом, уже очень незначительные количества сомономера значительно меняют как положение, так и интенсивность максимумов

РТЛ полиэтилена. С ростом содержания сомономера для большинства сополимеров T_g понижается, что связано, по-видимому, с уменьшением напряженности проходных молекул, ответственных за β -переход. Включение звеньев сомономера в кристаллиты задерживает начало понижения T_g . Особенно чувствительным к введению сомономера оказался γ_0 -максимум (температура понижается, интенсивность растет), возможно, обусловленный разрыхлением складчатых поверхностей кристаллитов звеньями сомономеров.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
9 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Никольский, Н. А. Миронов, Заводск. лаб., 39, 1272, 1973.
2. В. А. Аулов, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова, Высокомолек. соед., Б15, 615, 1973.
3. С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., Б14, 595, 1972.
4. С. М. Самойлов, Н. А. Платэ, В. В. Мальцев, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., Б16, 42, 1974.
5. С. М. Самойлов, С. Т. Пудовик, М. Ш. Ягфаров, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., А17, 2035, 1975.
6. С. М. Самойлов, Б. Р. Ратнер, С. Д. Янкова, Г. В. Замбровская, В. И. Иванов, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., А18, 314, 1976.
7. С. М. Самойлов, С. Д. Янкова, Л. С. Семенова, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., А18, 340, 1976.
8. С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, А. Ф. Жигач, Высокомолек. соед., А18, 731, 1976.
9. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 134, 134, 1960.
10. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Высокомолек. соед., 4, 922, 1962.
11. F. C. Stehling, L. Mandelkern, Macromolecules, 3, 242, 1970.
12. R. F. Boyer, Macromolecules, 6, 288, 1973.
13. K. H. Illers, Colloid. Polymer Sci., 252, 1, 1974.
14. В. А. Аулов, Ф. Ф. Сухов, Химия высоких энергий, 7, 412, 1973.
15. В. Г. Никольский, Д. Н. Сапожников, В. А. Точин, Высокомолек. соед., Б12, 19, 1970.
16. R. F. Boyer, J. Macromolec. Sci., B8, 503, 1973.
17. Р. Л. Миллер, Сб. Кристаллические полиолефины, т. II, под ред. Р. А. Раффа, К. В. Дока, 1970, стр. 165.
18. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968, стр. 92.
19. P. J. Holdsworth, A. Keller, J. Polymer Sci., 6, A-2, 707, 1968.
20. G. Korileve, C. A. F. Tuijman, C. G. Vonk, J. Polymer Sci., 10, A-2, 123, 1972.
21. C. G. Vonk, J. Polymer Sci., C 38, 429, 1972.
22. K. Shirayama, Sh. I. Kita, H. Watabe, Makromolek. Chem., 151, 97, 1972.
23. P. R. Swan, J. Polymer Sci., 56, 409, 1962.
24. F. P. Reding, J. A. Faucher, R. D. Whitman, J. Polymer Sci., 57, 483, 1962.
25. T. P. Wilson, W. C. Von Dohlen, J. V. Koleske, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 1607, 1974.
26. R. F. Boyer, Plastics and Polymers, 41, 15, 1973.
27. L. E. Nielsen, J. Polymer Sci., 42, 357, 1960.
28. U. Ruess, Plaste und Kautschuk, 18, 199, 1971.
29. B. Fritzsche, R. Trettin, J. Sobottka, Plaste und Kautschuk, 20, 125, 1973.
30. T. Fujiki, M. Saito, M. Uemura, Y. Kosaka, J. Polymer Sci., 8, A-2, 153, 1970.
31. E. P. Otocka, T. K. Kwei, Macromolecules, 1, 244, 1968.
32. О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский, Справочник по дипольным моментам, «Высшая школа», 1971.
33. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
34. С. М. Самойлов, М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 1316, 1967.