

УДК 541.64 : 543.422.23 : 539.27

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ  
ПЕРЕХОДОВ В ЛИНЕЙНОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ ИМПУЛЬСНЫМ  
МЕТОДОМ ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ И МЕТОДОМ  
РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ**

***В. Д. Федотов, Ю. К. Овчинников, Н. А. Абдраширова,  
Н. Н. Кузьмин***

Импульсным методом ЯМР и методом рентгеновской дифракции показано, что некристаллические области линейного ПЭ ( $M_w \sim 10^5$ ), закристаллизованного из расплава, состоят из двух фаз, имеющих различную молекулярную подвижность и плотность. Количественные оценки долей различных фаз, полученных обоими методами, близки. Из температурных зависимостей времен спин-спиновой релаксации и вторых моментов делается вывод о сложном характере  $\beta$ -релаксационного перехода в аморфных областях и о связи его с  $\alpha$ -переходом, осуществляющимся в кристаллических областях. Показано, что наличие большой (20%) промежуточной фазы сильно влияет на температуру  $\alpha$ -перехода.

Проблеме изучения структуры некристаллических областей ПЭ и молекулярных процессов, происходящих в различных фазах полимера, посвящен ряд работ, выполненных методами ЯМР [1–4] и рентгеновской дифракции [5–7]. Однако единства взглядов при рассмотрении этих вопросов пока не достигнуто.

Цель данной работы – получение информации о количественных соотношениях различных структурных фаз в линейном ПЭ и о релаксационных явлениях, имеющих в них место. Для решения этих вопросов изучается форма спада поперечной намагниченности и спин-спиновая релаксация импульсным методом ЯМР, а также исследуется картина рентгеновской дифракции.

Исследовали образцы линейного ПЭ, характеристики которых приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Характеристики образцов линейного ПЭ

Образец	$M_w \cdot 10^{-5}$	$M_w/M_n$	СН <sub>3</sub> на 1000 атомов С	Кристаллизация	$\alpha^{**}$ , % (по плотности)	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
Хостален (I)	1	10	1,0	Из расплава	67,5	0,955
ПЭНД * (II)	3	2–3	0,5	То же	75	0,964
ПЭНД * (III)	3	2–3	0,5	Из раствора	—	—

\* ПЭ низкого давления получен по методу, описанному в [8].  
\*\*  $\alpha$  — степень кристалличности.

Все образцы отжигали при 125° 5 час. Измерения проводили на импульсном ЯМР-релаксометре [9], работающем на частоте резонанса протонов 21 Мгц, в интервале температур –120—+125°. Спад поперечной

намагниченности изучали по изменению амплитуды сигнала свободной индукции (ССИ) со временем после действия на спин-систему 90-градусного импульса.

Рентгеновское исследование проводили на дифрактометре ДРОН-1,5;  $\text{Cu}K\alpha$ -излучение; фокусировка — изогнутый монокристалл кварца. Съемку проводили в режиме сканирования. Исследовали образец I; методика измерений описана в [10].

Известно [11], что изменение поперечной намагниченности в ПЭ происходит по неэкспоненциальному закону. Анализ формы наблюдаемых кривых спада ССИ (типичные кривые приведены на рис. 1) показал, что

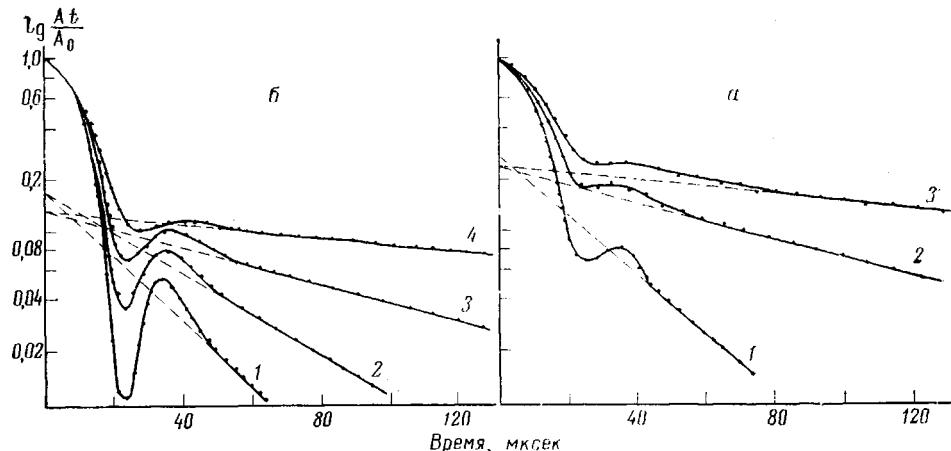


Рис. 1. Типичные кривые спада намагниченности в образцах I (a) и II (b) при температурах: a – 36 (1), 90 (2) и 125° (3); б – 30 (1), 60 (2), 103 (3) и 125 (4)

в общем случае в исследуемом интервале температур ССИ может быть описан функцией, являющейся суммой трех членов

$$f(t) = p_1 \exp\left(-\frac{t}{T_{21}}\right) + p_2 \exp\left(-\frac{t}{T_{22}}\right) + p_3 \exp\left(-\frac{at^2}{2}\right) \cos bt, \quad (1)$$

где  $p_1, 2, 3$  — относительные населенности компонент, релаксирующих с различными временами  $T_2$ ;  $a$  и  $b$  — параметры, связанные со вторым и четвертым моментами линии поглощения соотношениями [12]:

$$M_2 = a^2 + b^2; \quad M_4 = 3a^4 + 6a^2b^2 + b^4 \quad (2)$$

Эти три компонента сигнала мы связываем с наличием в частично-кристаллическом ПЭ трех фаз: аморфной (1), промежуточной (2) и кристаллической (3).

Разделение наблюдаемого ССИ на составляющие его компоненты проводили графически последовательным вычитанием наиболее медленно спадающих компонент. В нашем эксперименте ССИ может быть разделен на отдельные компоненты в случае, если времена релаксации протонов некристаллических фаз не менее чем в 2 раза больше времени релаксации протонов кристаллической фазы  $T_{23}$  (для ПЭ  $T_{23} \approx 8-10$  мксек).

Установлено, что в случае образца I ССИ является суммой трех хорошо различимых компонент при температурах выше 80°, а в случае образца II — выше 125°; в образце III промежуточная компонента не обнаружена. При более низких температурах (до 20°) для всех образцов сигнал с достаточной точностью разделяется на две компоненты, относящиеся к аморфной и кристаллической фазам. Промежуточная компонента при этих температурах становится неотделима от третьей. При температурах ниже комнатной сигнал от протонов аморфной фазы практически не отличим от

сигнала протонов кристаллической фазы, что связано с уменьшением  $T_{21}$  и приближением формы сигнала компоненты 1 к гауссовой.

Значения второго и четвертого моментов  $M_2$  и  $M_4$ , а также параметры формы линии  $K = \sqrt{M_4/M_2^2}$ , рассчитанные нами для ССИ, наблюдаемых при температурах ниже  $-80^\circ$ , хорошо согласуются с данными, полученными методом широких линий другими авторами [13, 14]. Кроме того, наблюдается хорошее согласие этих величин со значениями  $M_{23}$ ,  $M_{43}$  и  $K_3$ , вычисленными для третьей компоненты ССИ при температуре выше  $20^\circ$  (рис. 2). Нужно отметить также, что значения величин  $p_3$  для исследо-

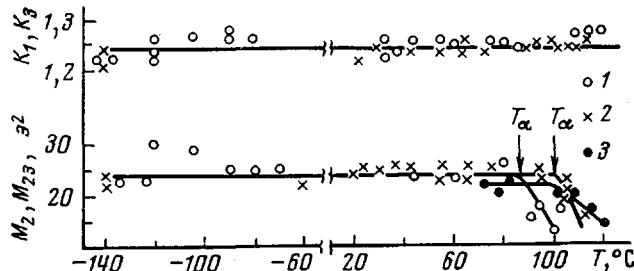


Рис. 2. Зависимость вторых моментов  $M_2$ ,  $M_{23}$  и параметров формы линии  $K$ ,  $K_3$  от температуры для образцов I (1), II (2) и III (3)

ванных образцов близки к степеням кристалличности  $\alpha$ , определенным по плотности.

Следовательно, в области температур выше  $20^\circ$  в нашем эксперименте имеются оптимальные условия для разделения сложного сигнала ЯМР на сигналы от отдельных фаз полимера.

Как отмечалось выше, медленно спадающая компонента, наблюдаемая нами в образце I, выше  $80^\circ$  неэкспоненциальна и хорошо описывается суммой двух экспонент, которые могут быть приписаны двум дискретным частям аморфной фазы, отличающимся по молекулярной подвижности.

Эта неэкспоненциальность поперечной намагниченности может быть обусловлена, как известно, не только гетерогенностью структуры аморфных областей полимера [15], но и такими факторами, как ММР [8], анизотропия сегментального движения [16] или наличие широкого спектра времен корреляции [17].

В нашем случае в пользу отнесения экспонент 1 и 2 к двум различным частям аморфной фазы свидетельствует тот факт, что в образце I величина населенности  $p_1$  компоненты 1 (рис. 3) остается неизменной во всем интервале температур, а населенность  $p_2$  проявившейся при  $80^\circ$  компоненты 2 практически равна уменьшению населенности кристаллической фазы. Иными словами, промежуточная фаза появилась за счет протонов, которые при более низких температурах давали вклад в сигнал кристаллической компоненты.

Параллельно с исследованием ЯМР было проведено исследование аморфной компоненты образца I методом рентгеновской дифракции. В ранее опубликованной работе [10] уже сообщалось, что рассеяние от некристаллической компоненты имеет сложный характер. На рис. 4 представлены зависимости изменения положения  $2\theta_{\max}$  от температуры для различных азимутальных направлений.

Справедливость использования параметра  $2\theta_{\max}$  для характеристики ближнего порядка показана в работе [18]. Приведенная зависимость аморфного рассеяния свидетельствует о существовании в кристаллическом ПЭ двух компонент неупорядоченной фазы, отличающихся по положению  $2\theta_{\max}$ , а тем самым и по рентгеновской плотности.

Первая составляющая является изотропной и определяет рассеяние по всему азимуту углов. Справедливо назвать ее «жидкой» составляющей, поскольку ход  $2\theta_{\max}$  с температурой совпадает с рассеянием от жидких парафинов.

Вторая составляющая имеет более плотную упаковку (максимум аморфного гало располагается вблизи рефлекса 110 ПЭ), и рассеяние от нее концентрируется на экваторе, подобно кристаллическим рефлексам, правда, с несколько большим углом рассеяния текстуры (в положение экваториального гало введена поправка на изотропную составляющую).

Результаты проведенного расчета доли различных компонент приведены в табл. 2 ( $c_{kp}$ ,  $c_{sp}$  и  $c_{am}$  соответствуют долям кристаллической, проме-

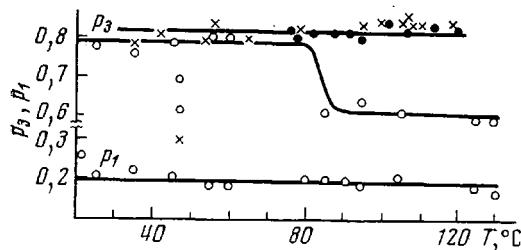


Рис. 3

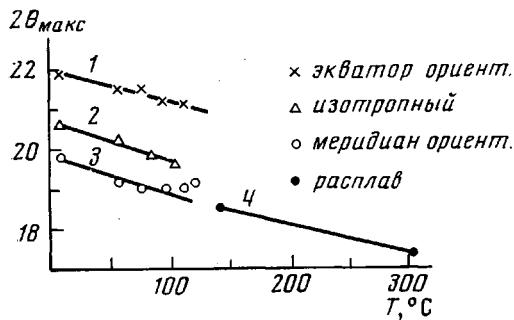


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость населеностей  $p_1$  и  $p_3$  от температуры для образцов I (○), II (x) и III (●)

Рис. 4. Зависимость положения межмолекулярного максимума  $2\theta_{\max}$  от температуры. Рефлексы: 1 – экваториальный, 2 – изотропный, 3 – меридиональный, 4 – расплав

Рис. 5. Зависимость времен спин-спиновой релаксации  $T_{21}$  (a) и  $T_{22}$  (б) от температуры для образцов I (1), II (2) и III (3)

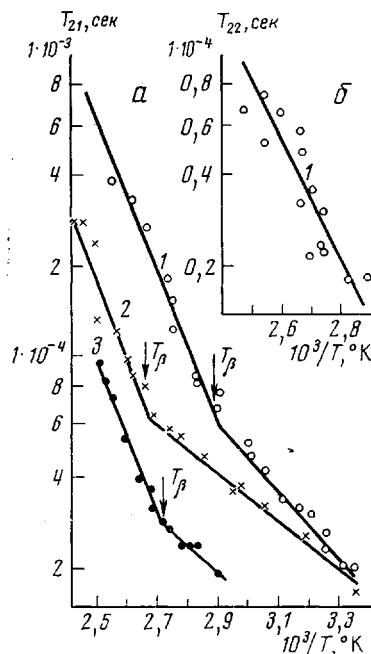


Рис. 5

жуточной и жидкой компонент). Видно, что при нагревании доля «жидкой» компоненты не меняется, тогда как для более плотной аморфной компоненты возрастает при одновременном уменьшении доли кристаллической компоненты.

Из сравнения результатов, полученных двумя методами на одном и том же образце, видно, что некристаллические части линейного ПЭ неоднородны по своей структуре и что количественные оценки величин доли различных фаз в полимере, полученные обоими методами, близки (табл. 2, рис. 3).

Различия в температурной зависимости долевого соотношения компонент, очевидно, обязаны особенностям этих методов и являются предметом дальнейшего изучения.

Разделение ССИ, проведенное нами в различных образцах ПЭ в области температур 20–125°, дает возможность из температурных зависимо-

стей  $T_2$  получить информацию о молекулярных процессах, происходящих в различных фазах полимера.

Из рис. 2 видно, что параметр формы линии  $K$  и  $K_3$  остается для всех образцов неизменным вплоть до  $125^\circ$ , а величина  $M_2$ , равная, как отмечалось выше, второму моменту неразделенной кривой спада при температурах ниже  $-80^\circ$ , не меняется до  $80^\circ$  для образца I и до  $90-100^\circ$  для образцов II и III. При более высоких температурах происходит резкое уменьшение  $M_{23}$ . Температуры начала уменьшения второго момента  $T_\alpha$  приведены в табл. 3.

Таблица 2  
Доли структур, полученных из результатов исследования  
рентгеновской дифракции

$T, ^\circ\text{C}$	$c_{\text{кр.}} \%$	$c_{\text{пр.}} \%$	$c_{\text{ам.}} \%$
18	80	10	10
80	75	15	10
115	70	20	10

Таблица 3  
Энергии активации  $E_a$  и характерные температуры  $T_\alpha$  и  $T_\beta$

Образец, №	$E'_a (T_{21})^*$	$E''_a (T_{21})^{**}$	$E_a (T_{22}),$ ккал/моль	$T_\alpha, ^\circ\text{C}$	$T_\beta, ^\circ\text{C}$
	ккал/моль				
I	11,4±2	4,8	10,3	80	76
II	11,8±2	3,6	—	95	100
III	11,6±2	4,3	—	95	97

\*  $E'_a (T_{21})$  — высоко-, \*\*  $E''_a (T_{21})$  — низкотемпературный участки.

Отсутствие изменений  $M_2$  и  $K$  с температурой ниже  $T_\alpha$  может служить доказательством того, что в кристаллических областях линейного ПЭ в указанной области температур не происходит молекулярных движений с достаточно большой амплитудой и частотой большей, чем  $10^5 \text{ Гц}$ . Такие движения появляются только при высоких температурах (выше  $T_\alpha$ ), о чем свидетельствует уменьшение вторых моментов. Эти движения в кристаллических областях можно приписать  $\alpha$ -релаксационному переходу.

Зависимости  $T_{21}$  от обратной температуры (рис. 5) для всех исследуемых образцов представляют собой ломаные линии, состоящие из двух линейных участков: низко- и высокотемпературного. Температуры  $T_\beta$ , при которых происходит резкое изменение наклона зависимостей  $T_{21}$  от  $10^3/T$ , даны в табл. 3. Зависимость  $T_{22}$  от  $10^3/T$  линейна.

Из температурных зависимостей  $T_{21}$  и  $T_{22}$  вычислены энергии активации  $E_a$  (табл. 3), являющиеся, очевидно, «кажущимися» в связи с влиянием на них распределения времен корреляций. Молекулярное движение, определяющее поведение времен релаксации  $T_{21}$ , связано с сегментальным движением в аморфных областях ПЭ и может быть обозначено как  $\beta$ -релаксационный переход.

Разделение температурной зависимости  $T_{21}$  на два участка с энергиями активации, отличающимися в 2–3 раза (табл. 3), проявление экспоненциальной компоненты в ССИ при довольно высоких температурах ( $>20^\circ$ , а для образца III  $>70^\circ$ ) свидетельствуют о том, что  $\beta$ -релаксационный переход, связанный с сегментальным движением в некристаллических

областях ПЭ, имеет весьма сложный характер, возможно, обусловленный существованием нескольких типов движения.

В заключение сравним поведение времен релаксации и населенностей некристаллических фаз в исследованных образцах ПЭ.

Из рис. 3 видно, что в образцах II и III величины  $p_1$  и  $p_2$  практически не зависят от температуры и до  $125^\circ$  промежуточная фаза не обнаруживается. При температурах выше  $125^\circ$  в образце II проявляется промежуточная фаза с населенностью  $p_2 \approx 0,06$ , тогда как в образце I эта фаза проявляется при  $\sim 80^\circ$  с населенностью  $p_2 \approx 0,2$ . Так как эти образцы отличаются только ММ и ММР, то напрашивается вывод о зависимости величин промежуточной фазы от ММ и ММР. Сравнение температурных зависимостей времен спин-спиновой релаксации и вторых моментов показывает, что температуры начала уменьшения  $M_2(T_\alpha)$  и температуры изменения наклона в зависимостях  $T_{21}$  от  $10^3/T^\circ\text{K}$  ( $T_\beta$ ) (табл. 3) практически совпадают для всех исследованных образцов, а в образце I с этой температурой совпадает и температура появления промежуточной фазы. Кроме того, близки и энергии активации  $E_a'$  и  $E_a$ .

Следовательно, процессы  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации связаны и взаимно влияют друг на друга.

Из температурных зависимостей  $T_{21}$  для различных образцов (рис. 5) видно, что времена  $T_{21}$  в образце III меньше, чем в образцах I и II, а температура выделения аморфной фазы из общего сигнала в этом образце на  $30-40^\circ$  выше, чем у образцов I и II. Это свидетельствует о том, что в аморфной фазе образца III молекулярные движения заторможены сильнее, чем у образцов I и II. То, что  $T_\alpha$  у образца I на  $10-15^\circ$  ниже, чем у образцов II и III, связано, на наш взгляд, с наличием в этом образце большой промежуточной фазы.

Авторы считают приятным долгом выразить благодарность Г. П. Белову за предоставление образцов ПЭ, А. И. Маклакову и Н. Ф. Бакееву за полезные обсуждения работы.

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова  
Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
25 VI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Bergman, K. Nawotky, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, 250, 1094, 1972.
2. B. Schneider, H. Pivcova, D. Doskocilova, *Macromolecules*, 5, 120, 1972.
3. W. L. F. Golz, H. G. Lachman, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, 247, 814, 1971.
4. K. Fujimoto, T. Nishi, R. Kado, *Polymer J.*, 3, 448, 1972.
5. M. Kokydo, R. Ullman, *J. Polymer Sci.*, 45, 91, 1960.
6. W. O. Statton, *J. Appl. Polymer Sci.*, 7, 803, 1963.
7. A. H. Windle, *J. Mater. Sci.*, 10, 252, 1975.
8. Н. П. Платонов, В. А. Шевелев, Г. П. Белов, Высокомолек. соед., A16, 1879, 1974.
9. Г. М. Кадиевский, В. М. Чернов, А. Ш. Агишев, В. Д. Федотов, Сб. Некоторые вопросы физики жидкости, Казань, 1971, № 5, стр. 73.
10. Ю. К. Овчинников, Н. Н. Кузьмин, Г. С. Маркова, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., B18, 31, 1976.
11. U. Haefleren, R. Haussner, F. Noack, *Z. Naturforsch.*, 18a, 689, 1963.
12. В. Д. Корепанов, Диссертация, 1970.
13. H. Thurn, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, 179, 11, 1961.
14. H. G. Olf, A. Peterlin, *Kolloid-Z. und für Polymere*, 215, 97, 1967.
15. В. Д. Федотов, В. М. Чернов, Докл. АН СССР, 224, 891, 1975.
16. J. P. Cohen Addad, *J. Chem. Phys.*, 60, 2440, 1974.
17. В. П. Григорьев, А. И. Маклаков, В. С. Дериновский, Высокомолек. соед., A16, 737, 1974.
18. Ю. К. Овчинников, Е. М. Антипов, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., A17, 1806, 1975.