

УДК 541.64:539(19+3)

РЕЛАКСАЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М.

Методами релаксационной спектрометрии (по спектрам внутреннего трения) в ПЭ низкой плотности обнаружено восемь физических релаксационных процессов (в интервале температур от -160 до $T_{пл}=109^\circ$). Из них два низкотемпературных перехода соответствуют мелкомасштабным движениям групп CH_2 в цепях ПЭ в аморфной и кристаллической фазах. Три следующих перехода связаны с подвижностью сегментов в различных структурных областях (аморфной фазе, межфазном слое и в аморфных участках кристаллических листов сферолитов). Три высокотемпературных перехода аналогичны λ -процессам в эластомерах. Из сравнения с данными по релаксационной спектрометрии ПЭ высокой плотности следует, что различие в структуре двух типов ПЭ оказывается главным образом на мелкомасштабном релаксационном переходе в кристаллической фазе.

Релаксационные переходы в полимерах связаны с молекулярной подвижностью различных структурных элементов, входящих в те или иные подсистемы полимера. В целом релаксационные переходы и характерные времена релаксации $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ определяются дискретным спектром молекулярной подвижности. Релаксационная спектрометрия [1, 2] позволяет из дискретных спектров найти все релаксационные переходы, характерные для данного полимера, выявить их природу, типы структурных элементов (кинетических единиц), а также их подвижность (по τ_i и энергиям активации U_i), размеры v_i (по значениям коэффициентов B_i в формуле (1)) и их концентрацию (по величине вкладов E_i).

В работе [3] приведены данные по релаксационной спектрометрии ПЭ высокой плотности (ПЭВП) с $\rho=0,96 \text{ г}/\text{см}^3$. Цель данной работы выяснить типы и особенности релаксационных переходов в ПЭ низкой плотности (ПЭНП) с $\rho=0,927 \text{ г}/\text{см}^3$, связанные с физической релаксацией в полимере, а также сравнить полученные данные с релаксационными переходами, обнаруженными в ПЭВП.

Число релаксационных переходов n в полимерах совпадает с числом времен релаксации дискретного спектра $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ ($i=1, 2, \dots, n$), где

$$\tau_i = B_i e^{U_i/kT} \quad (1)$$

Рис. 1. Температурные зависимости удельного объема ПЭНП при нагревании (1) и охлаждении (2) со скоростью 1 град/мин (стрелкой показана $T_{пл}$)

(U_i — энергия активации i -го процесса релаксации, зависящая от прочности сцепления кинетических единиц, B_i — коэффициент, зависящий от размеров кинетических единиц и особенностей их внутренней структуры).

Исследовали ПЭНП со степенью кристалличности $\sim 60\%$. Из данных по температурной зависимости удельного объема полимера (рис. 1) следует, что температура плавления ПЭНП $T_{пл}=109^\circ$, тогда как для ПЭВП $T_{пл}=146^\circ$ [3].

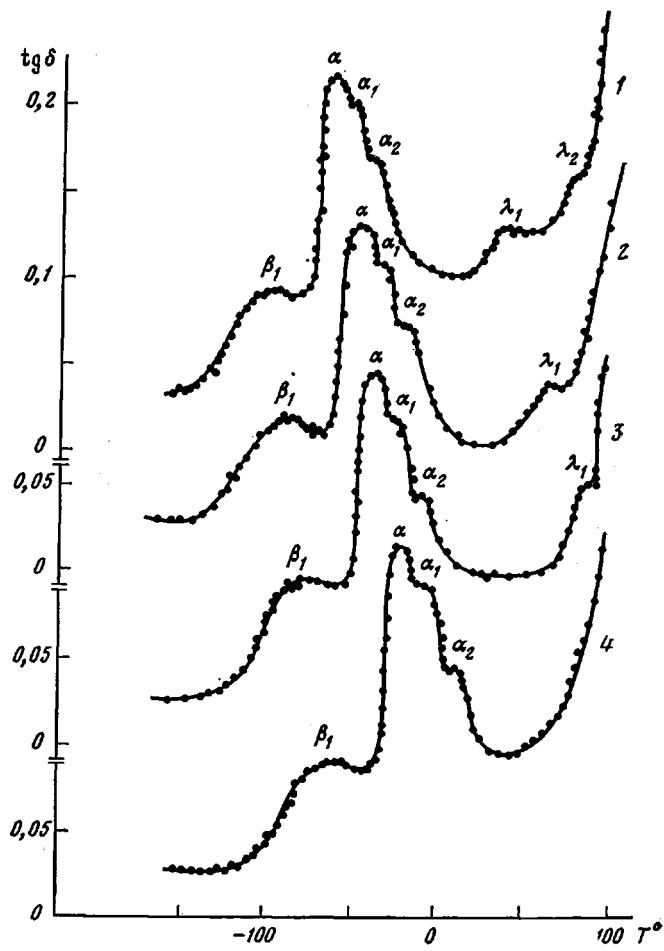


Рис. 2. Спектры внутреннего трения ПЭНП для частот 0,1 (1); 0,5 (2); 2 (3) и 10 Гц (4), полученные методом вынужденных колебаний ($\text{tg } \delta$ – тангенс угла механических потерь)

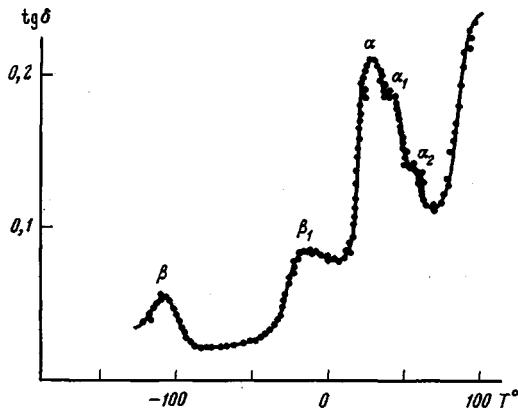


Рис. 3. Спектры внутреннего трения ПЭНП, полученные методом резонансных колебаний при различной частоте изменения $\text{tg } \delta$ в зависимости от температуры: β -переход – $v=9,3 \cdot 10^2$ Гц, $T_1=-109^\circ$; β_1 -переход – $v=7,5 \cdot 10^2$ Гц, $T_2=-14^\circ$; α -переход – $v=5,4 \cdot 10^2$ Гц, $T_3=28^\circ$; α_1 -переход – $v=4,7 \cdot 10^2$ Гц, $T_4=42^\circ$; α_2 -переход – $v=3,15 \cdot 10^2$ Гц, $T_5=56^\circ$

Исследование релаксационных переходов проводили динамическими (частотными) методами. Использовали метод вынужденных колебаний в диапазоне частот от $0,7 \cdot 10^{-2}$ до 10^2 Гц. При каждой заданной частоте измеряли температурную зависимость тангенса угла потерь $\operatorname{tg} \delta$ в интервале температур от -160° до $T_{\text{пп}}$. При этом обращали внимание на тщательность измерения температурной зависимости: механические потери измеряли через $2-3^\circ$ так, что вся кривая (спектр внутреннего трения) содержала ~ 100 точек. Некоторые из данных приведены на рис. 2. Видно, что менее тщательные измерения привели бы к потере λ_1 - и λ_2 -переходов. Другой метод — метод резонансных колебаний на приборе «язычкового» типа приводит к аналогичному спектру внутреннего трения (рис. 3), но для больших частот (10^2-10^3 Гц).

Как следует из данных рис. 2 и 3, на спектрах внутреннего трения наблюдаются различные максимумы при температурах $T_1, T_2 \dots T_n$, которые являются температурами релаксационных переходов.

Температурам переходов соответствует известное уравнение

$$\omega t_i = 2\pi v t_i = c, \quad (2)$$

где c — безразмерная константа, равная по порядку величины единице ($c \approx 1$) для мелкомасштабных движений (атомы группы атомов, боковые привески) и десяти ($c \approx 10$) для сегментов и других более крупных кинетических единиц [2]. Учитывая уравнение (1), получим

$$1/T_i = \frac{2,3k}{U_i} \lg \left(\frac{c}{2\pi B_i} \right) - \frac{2,3k}{U_i} \lg v \quad (3)$$

Из графика рис. 4 в координатах $1/T_i$ и $\lg v$ для каждого перехода можно найти энергию активации U_i (из наклона кривых), а затем коэффициент B_i (по значению $1/T_i$ при частоте $v=1$ Гц). При этом для расчета значения B_i для всех переходов, кроме β и β_1 , принимали $c \approx 10$, а для последних $c \approx 1$. Отсюда может быть рассчитан по формуле (1) дискретный спектр времен релаксации. Температурные зависимости $\lg t_i$ приведены на рис. 5, а данные для U_i и B_i в таблице.

Низкотемпературные переходы (β - и β_1 -процессы релаксации). Из рис. 5 отчетливо видно, что все релаксационные переходы разбиваются на три группы. К первой группе относятся прямые 1 и 2, которым соответствует одно и то же значение коэффициента $B=1,6 \cdot 10^{-13}$ с. Для мелкомасштабных движений коэффициент B в формуле (1), как известно, имеет физический смысл периода колебания частицы около положения равновесия θ . Для ПЭ [4] валентное колебание атомов углерода в связи С—С, по данным ИК-спектроскопии, имеет частоту $v_0=3,2 \cdot 10^{13}$ с⁻¹, что соответствует периоду колебания $3,1 \cdot 10^{-14}$ с. Из этого следует, что наблюдаемое значение $B=1,6 \cdot 10^{-13}$ с относится не к колебаниям атомов, а к движению кинетических единиц, включающих группу атомов в цепи, но значительно меньшую, чем сегмент с $B=5 \cdot 10^{-12}$ с. Можно предположить, что это мелкомасштабное движение включает одну-две группы CH₂ в цепи полимера. (Значение $B=3,3 \cdot 10^{-14}$ с наблюдалось [5] в случае химической релаксации этилен-пропиленовых полимеров, связанной с распадом С—С-связей.)

В ПЭ эти релаксационные переходы в соответствии с номенклатурой [2] мы обозначим как β - и β_1 -переходы. Оба перехода отчетливо наблюдаются при больших частотах (звуковой диапазон) в области низких температур (рис. 3). При частотах в инфракрасовом диапазоне (рис. 2) имеет место только β_1 -процесс, а β -процесс смешается к очень низким температурам и не наблюдается в нашем эксперименте. Как следует из таблицы, оба перехода проявляются у ПЭВП [3], причем β -процесс относится к мелкомасштабному движению в аморфной части полимера и его энергия активации не зависит от степени кристалличности ПЭ. Но β_1 -процессы для обоих типов ПЭ резко различаются как по температуре перехода, так и по энергии активации. В работе [3] этот процесс был отнесен к мелкомасштабному движению в кристаллической части полимера. Как видно, молекулярная подвижность групп CH₂ в полимерных цепях, входящих в кристаллическую фазу, намного больше у ПЭНП. Это указывает на большую дефектность кристаллической структуры у исследуемого ПЭ по сравнению с ПЭВП.

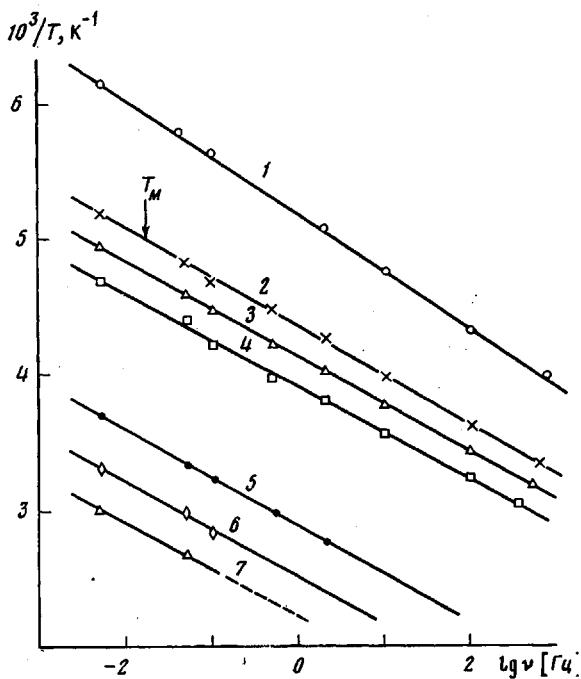


Рис. 4. Зависимости между обратной абсолютной температурой различных релаксационных переходов для ПЭНП и логарифмом частоты β_1 (1), α (2), α_1 (3), α_2 (4), λ_1 (5), λ_2 (6) и λ_3 (7)

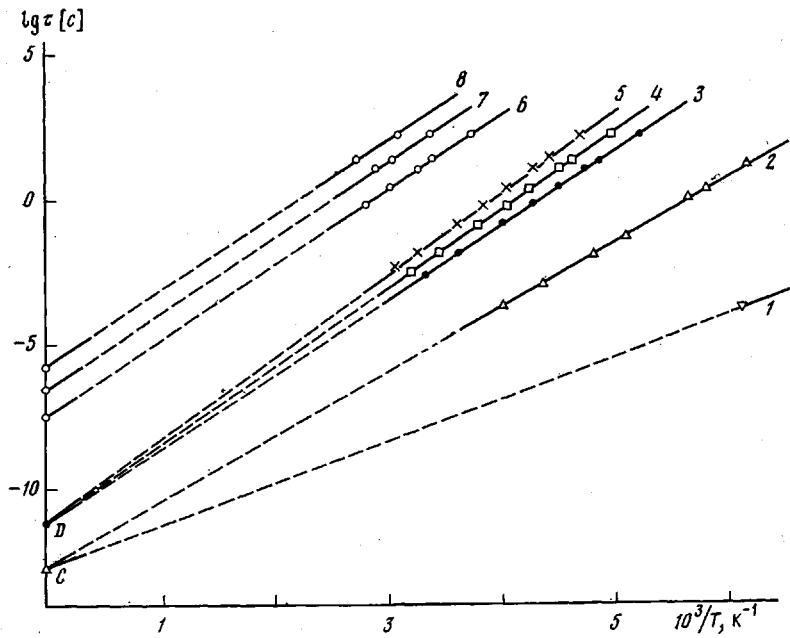


Рис. 5. Температурные зависимости времен релаксации дискретного спектра ПЭНП: 1, 2 – группа β -переходов (β и β_1); 3–5 – группа α -переходов (α , α_1 и α_2); 6–8 – группа λ -переходов (λ_1 , λ_2 и λ_3). В точке С величина $B=1,6 \cdot 10^{-13}$ с, в точке D – $5 \cdot 10^{-12}$ с

Процесс стеклования полимера (α -процесс релаксации). Ко второй группе (рис. 5) относятся α -, α_1 - и α_2 -процессы, которые характеризуются одним и тем же значением $B=5 \cdot 10^{-12}$ с. Это однозначно свидетельствует о том, что кинетической единицей в указанных процессах является свободный сегмент [2].

Рассмотрим вначале α -процесс, обычно наблюдаемый всеми исследователями и относящийся к стеклованию аморфной части полимера. Этот про-

Релаксационные переходы по данным релаксационной спектрометрии в ПЭНП и в ПЭВП

| Релаксационный переход | Температура перехода при $\nu=1$ Гц, °C | | Энергия активации, кДж/моль * | | Коэффициент B_i , с | | Кинетическая единица | Природа релаксационного перехода |
|---|---|------------------------|-------------------------------|----------------------|---|---|---|--|
| | ПЭНП | ПЭВП | ПЭНП | ПЭВП | ПЭНП | ПЭВП | | |
| β | -148** | -144 ** | 29,0 | 30,0 | $1,6 \cdot 10^{-13}$ | $1,6 \cdot 10^{-13}$ | Группа CH_2 | Мелкомасштабные движения в аморфной фазе |
| β_1 | -79 | +22 | 45,0 | 68,0 | $1,6 \cdot 10^{-13}$ | $1,6 \cdot 10^{-13}$ | Группа CH_2 | Мелкомасштабные движения цепей в кристаллической фазе |
| α (стеклование) | -42 | -40 | 51,5 | 51,5 | $5 \cdot 10^{-12}$ | $5 \cdot 10^{-12}$ | Сегмент (20–25 групп CH_2) | Сегментальная подвижность в аморфной фазе |
| α_1 | -29 | -25 | 54,0 | 55,0 | $5 \cdot 10^{-12}$ | $5 \cdot 10^{-12}$ | Сегмент | Сегментальная подвижность в переходных слоях |
| α_2 | -16 | -4 | 57,0 | 59,0 | $5 \cdot 10^{-12}$ | $5 \cdot 10^{-12}$ | Сегмент | Сегментальная подвижность в аморфных участках фибрill (лучей) |
| λ_1 λ_2 λ_3 | +77 +127 +182 ** | +67 +124 +193 ** | 52,5 +52,5 52,5 | 49,0 49,0 49,0 | $2,5 \cdot 10^{-8}$ $2,5 \cdot 10^{-7}$ $1,6 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-8}$ $5 \cdot 10^{-7}$ $5 \cdot 10^{-6}$ | Физические узлы – структурные микроблоки (кластеры) надсегментальной структуры аморфной фазы полимера | Молекулярная подвижность физических узлов молекулярной сетки в аморфной фазе |

* Точность определения ± 1 кДж/моль.

** Расчетное значение.

Примечание. Характеристика ПЭНП – $\rho=0,927$ г/см³ и $T_{\text{пп}}=109$; ПЭВП – $\rho=0,960$ г/см³ и $T_{\text{пп}}=146^\circ$.

цесс характеризуется самым высоким максимумом (рис. 2 и 3) и, как следует из таблицы, одним и тем же значением энергии активации $U_a = -51,5$ кДж/моль и $B = 5 \cdot 10^{-12}$ с для обоих типов ПЭ. Их температуры перехода также совпадают и при частоте $\nu = 1$ Гц равны $T_a = -40 \text{--} -42^\circ$. Стандартная температура механического стеклования T_m , близкая к температуре структурного стеклования (для ПЭ $T_c = -80^\circ$), соответствует времени релаксации $\tau = 10^2$ с или по уравнению (2) частоте $\nu = 1,6 \cdot 10^{-2}$ Гц ($c \approx 10$). Из данных рис. 4 (прямая 2) следует, что при этой частоте $T_m = -72^\circ$.

Известно правило Бартенева — Лукьянова [6], согласно которому энергия активации процесса стеклования пропорциональна температуре структурного стеклования различных аморфных веществ. Согласно правилу $U = c_0 T_c$, где c_0 — универсальная постоянная, равная 273 Дж/моль·град. Если учесть [3], что для ПЭ $T_c = 193$ К (-80°), то отсюда $U = 52,5$ кДж/моль (практически совпадает с приведенным значением U_a (таблица)).

α_1 - и α_2 -процессы релаксации. Для обоих процессов коэффициент $B = 5 \cdot 10^{-12}$ с один и тот же и соответствует α -процессу. Это означает, что α_1 - и α_2 -процессы также связаны с сегментальной подвижностью. В работе [3], исходя из современных данных о структуре ПЭ, высказано предположение о том, что α -процесс относится к сегментальной подвижности в основной части аморфной фазы, α_1 -процесс — к сегментальной подвижности в переходном слое от кристаллической к аморфной фазе и α_2 -процесс — к сегментальной подвижности в аморфных участках фибрилл (лучей сферолитов).

Из данных таблицы следует, что α_1 -процессы в ПЭНП и ПЭВП характеризуются одной и той же энергией активации (54–55 кДж/моль), а α_2 -процесс обнаруживает небольшое различие в 2 кДж/моль между обоими типами ПЭ, находящееся на границе разрешения, так как точность определения энергии активации оценивается в ± 1 кДж/моль.

λ -процессы релаксации. Как и в случае ПЭВП [3], обнаруживается три λ -процесса релаксации. Они относятся к третьей группе релаксационных переходов и наблюдаются обычно в некристаллических полимерах [2]. Их природа связана с подвижностью флюктуационных надсегментальных и надмолекулярных структур в аморфной фазе в виде упорядоченных и уплотненных микрообластей (структурных микроблоков или кластеров), которые являются физическими узлами молекулярной сетки полимера. Физические узлы включают большое число сегментов различных макромолекул, поэтому время их жизни велико. Хотя кинетическими единицами, участвующими в формировании и распаде структурных микроблоков (узлов), являются сегменты, на что указывает энергия активации близкая к α -процессу релаксации, времена релаксации λ -процессов (рис. 5) на 4–6 порядков величины больше, чем время релаксации, характерное для стеклования. Объясняется это тем, что молекулярная подвижность структурных микроблоков определяется многоступенчатым процессом — отрывом (или прилипанием) сегментов по одному. Каждый акт отрыва и прилипания сегментов связан с энергией активации, характерной для сегментальной подвижности, но многоступенчатость процесса увеличивает значение коэффициента B в формуле (1) за счет разной степени возрастания влияния энтропийного фактора. Сегменты, входящие в надсегментальные и надмолекулярные структуры, в отличие от свободных сегментов называются связанными. Из таблицы видно, что энергия активации всех трех λ -процессов одинакова, но различные значения коэффициента B , и времени релаксации. Как указывалось [2], это обстоятельство связано с существованием нескольких сортов структурных микроблоков. Энергия активации, однако, различна для обоих типов ПЭ. Для исследуемого полизтилена U_λ больше на 3,5 кДж/моль.

Эта интересная особенность возможно объясняется тем, что аморфная фаза в полимере с высоким содержанием кристаллической фазы характеризуется большим свободным объемом и большей молекулярной подвижностью.

Таким образом, ПЭ низкой и высокой плотности ниже температуры плавления (в «твердом» состоянии) наблюдается восемь отчетливо выраженных релаксационных переходов, характеристики которых приведены в таблице. Все эти переходы можно разбить на три группы: β , α и λ . Характерно, что β_1 - α_1 -и α_2 -переходы специфичны для кристаллического полимера и в некристаллических не наблюдаются.

Каждая группа релаксационных процессов характеризуется одной и той же кинетической единицей (группы CH_2 , свободные и связанные сегменты, входящие в физические узлы). Например, β -группа относится к мелкомасштабному движению групп CH_2 , но в силу того, что их подвижность реализуется в разных условиях (β — в аморфной, а β_1 — в кристаллической фазе), времена релаксации этих групп существенно различаются при одинаковом значении постоянной $B=1,6 \cdot 10^{-13}$ с. Это приводит к существованию для указанных переходов общего полюса на оси ординат (рис. 5).

Еще более яркий пример представляет α -группа, где кинетической единицей является сегмент. Поэтому все три процесса (α , α_1 и α_2) имеют одно и тоже значение $B=5 \cdot 10^{-12}$ с и поэтому три прямые на рис. 5, соответствующие этим процессам, сходятся на оси ординат в одной точке. Различные значения энергии активации указывают на то, что сегменты более подвижны в основной аморфной фазе ПЭ ($U_\alpha=51,5$ кДж/моль), менее — в переходном слое ($U=54-55$ кДж/моль) и еще менее — в аморфных участках лучей сферолитов ($U=57-59$ кДж/моль). Таким образом, вся подсистема свободных сегментов расщепляется на три состояния, вызывая мультиплетность α -процесса релаксации. Основным при этом остается α -процесс, так как его вклад (высота α -максимума на спектрах внутреннего трения) существенно больше, чем вклад α_1 - и α_2 -процессов.

Общей кинетической единицей λ -процессов является связанный сегмент и хотя его подвижность для λ_1 - λ_2 - и λ_3 -процессов одинакова (U_λ -одинакова), не одинаковы размеры и внутренняя структура физических узлов — структурных микроблоков. По этой причине здесь также наблюдается мультиплетность λ -перехода.

В целом можно отметить, что релаксационная спектрометрия является методом, который впервые внес ясность в релаксационные переходы в ПЭ. При этом запутанность проблемы хорошо видна, например, из детального обзора релаксационных переходов в полиолефинах [7]. В связи с этим интересно обратить внимание и на другую трактовку релаксационных переходов [8-10], не отраженную в монографии [7]. Авторы предлагают объяснение природы релаксационных переходов, связанных с кристаллической фазой (в нашем случае это β_1 - α_1 -и α_2 -переходы), обращаясь к дислокационным представлениям, характерным для низкомолекулярных кристаллов. Хотя в работах [8-10] также применялся динамический метод исследования в инфразвуковой области частот и были получены спектры внутреннего трения, методы релаксационной спектрометрии авторами не использовались.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976.
2. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
3. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2003.
4. Кримм С., Лянг С., Сатерленд Дж. В кн.: Физика полимеров/Под ред. М. В. Волькенштейна. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, с. 242.
5. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Ревякин Б. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1835.
6. Бартенев Г. М., Лукьянов И. А. Ж. физ. химии, 1955, т. 29, № 8, с. 1486.
7. Андранинов Г. П. Физикохимия полиолефинов. М.: Химия, 1974, 300 с.
8. Голик А. З., Забашта Ю. Ф., Фридман А. Я., Пелищенко С. С. Механика полимеров, 1973, № 5, с. 905.

9. Голик А. З., Гойхман А. Ш., Забашта Ю. Ф., Фридман А. Я. В кн.: Физика жидкого состояния. Киев: Вища школа, 1980, вып. 8, с. 150.
10. Фридман А. Я. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Киев: КГУ им. Т. Г. Шевченко, 1980, 16 с.

Институт физической химии АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский
институт
по получению и переработке
низкомолекулярных олефинов

Поступила в редакцию
18.III.1981

RELAXATIONAL SPECTROMETRY OF LOW DENSITY POLYETHYLENE

Bartenev G. M., Aliguliev R. M.

Summary

Eight physical relaxational processes have been found in LDPE in the temperature range from -160 up to $T_m=109^\circ$ by relaxational spectrometry methods. Two low-temperature transitions correspond to the small-scale motions of CH_2 groups in PE chains in amorphous and crystalline phases. Three following transitions are related with the mobility of segments in various structural regions (amorphous phase, interfacial layer and amorphous parts of crystalline radii of spherulites). Three high-temperature transitions are analogous to λ -processes in elastomers. It follows from the comparison with the data of relaxational spectrometry of HDPE that the difference in the structure of two types of PE is reflected mainly in the small-scale relaxational transition in crystalline phase.