

УДК 541.64:539.2

**ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ
И ПРИРОДА РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ
В АМОРФНОМ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОМ ПОЛИМЕРЕ**

*Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитсева Д. М.,
Ботуров К.*

Исследована тонкая структура спектров внутреннего трения аморфного этиленпропиленового эластомера СКЭП-30 с использованием трех динамических методов, а также спектров времен релаксации этого же полимера по данным длительных изотерм релаксации напряжения. Все методы дают совпадающие результаты, согласно которым СКЭП-30 характеризуется выше 100 К и вплоть до температуры химического разложения четырьмя группами релаксационных переходов (β -, α -, λ - и δ -группы). Из них самые быстрые β и самые медленные δ релаксационные процессы являются мелкомасштабными с кинетическими единицами в виде атомов и звеньев полимерной цепи. Группа α -процессов относится к сегментальной подвижности, а группа λ -процессов связана с временами жизни физических узлов молекулярной сетки. Раздвоение β - и α -процессов релаксации свидетельствует о существовании в СКЭП-30 двух аморфных структур.

Тонкая структура спектров времен релаксации и внутреннего трения позволила [1–3] найти в ПЭ и ПП несколько групп релаксационных переходов. К ним относятся β -переходы (мелкомасштабные физические релаксационные процессы ниже T_c), α -переходы (сегментальная подвижность в различных структурных условиях) и λ -переходы (медленные процессы физической релаксации, связанные с распадом физических узлов молекулярной сетки). Часть релаксационных переходов связана с кристаллической фазой. В этиленпропиленовых сополимерах, применяемых в качестве эластомеров [4], кристаллическая фаза отсутствует. Поэтому следует ожидать, что релаксационные переходы, связанные с кристаллической фазой, наблюдаться не будут. Выше T_c по данным релаксационных спектров, полученных методом изотерм релаксации напряжения [5–7], обнаружена множественность λ -переходов и процессов химической релаксации смешанного СКЭП-50. Цель этой работы – выяснение природы всех релаксационных процессов в этиленпропиленовом полимере СКЭП-30 во всем интервале температур от –200 до 300°. Исследовали этиленпропиленовый сополимер СКЭП-30 (44 мол. % пропилен в цепи). Полимер слабо сшивали перекисью дикумила, чтобы устранить течение. Плотность сополимера $\rho=0,861$ г/см³, $M=10^6$; температура стеклования, определенная дилатометрическим методом, составляла –62°.

Для повышения надежности результатов измерений одновременно применяли несколько методов исследования. На одних и тех же образцах измеряли вынужденные колебания при кручении во всем диапазоне температур и при частотах 10^{–3}–10² Гц, свободные крутильные колебания (крутильный маятник) при частотах 2–4 Гц, вынужденные колебания при деформации одноосного сжатия при частоте $v=2,4 \cdot 10^{-3}$ Гц. Кроме указанных динамических методов, позволивших получать подробные спектры внутреннего трения, на релаксометре при растяжении исследовали длительные изотермы релаксации напряжения (при деформации растяжения 25%). Из изотерм релаксации определяли непрерывные и дискретные спектры времен релаксации по известным методам. Некоторые из этих спектров приведены на рис. 1.

Из спектров внутреннего трения (рис. 2–5), полученных на трех различных приборах, по максимумам определяли температуры релаксационных переходов T_i . Каждый из 11 переходов соответствует условию: $\omega t_i = 2\pi v t_i = c$, где $c=1–10$ в зависимости от типа релаксационного перехода; ω – круговая, v – линейная ча-

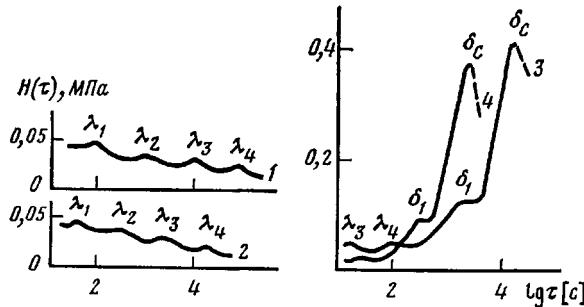


Рис. 1. Непрерывные спектры времен релаксации этиленпропиленового эластомера СКЭП-30 при 30 (1), 50 (2), 170 (3) и 190° (4)

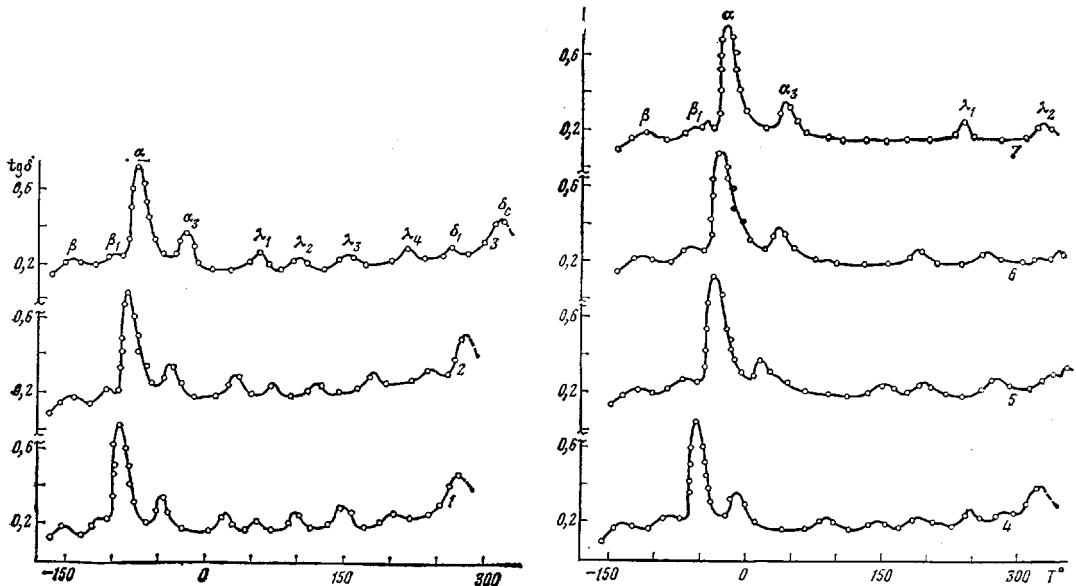


Рис. 2. Спектры внутреннего трения при вынужденных крутильных колебаниях и частотах $3 \cdot 10^{-2}$ (1), 10^{-1} (2), $5 \cdot 10^{-1}$ (3), 2 (4), 10 (5), 30 (6) и 100 Гц (7) ($\operatorname{tg} \delta$ – тангенс угла сдвига фаз)

стоты; τ_i – время релаксации i -го релаксационного перехода (в дискретном спектре времен релаксации), зависящее от температуры по уравнению Больцмана – Аррениуса: $\tau_i = B_i \exp(U_i/kT)$, где предэкспоненциальные коэффициенты B_i и энергии активации U_i зависят от природы того или иного процесса релаксации и типа структурных элементов, участвующих в этом процессе. Из приведенных соотношений следует, что

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

где k – постоянная Больцмана, заменяемая при расчете энергии активации в Дж/моль универсальной газовой постоянной $R=8,3$ Дж/моль·К.

На рис. 6 в координатах $1/T_c - \lg v$ представлены (рис. 2–5) все данные, полученные динамическими методами (за исключением T_i для α -процесса на рис. 5 ввиду малой точности измерения коэффициента механических потерь на частотном приборе ДИП в области стеклования). Из прямых (рис. 6) в соответствии с уравнением (1) находили значения U_i и B_i (таблица). Из спектров времен релаксации по максимумам находили дискретный спектр времен релаксации τ_i ($i=1, 2 \dots n$). Спектры времен релаксации были получены из медленных процессов релаксации напряжения, для которых $\tau_i > 1$ с. К ним относятся медленные процессы физической релаксации (λ -процессы) и процессы химической релаксации (δ -процессы). Эти данные представлены на рис. 7 вместе с данными для τ_i , полученными из спектров внутреннего трения из формулы $2\pi\tau_i = c$. При этом $\tau_i = c/2\pi v$ при данном $v = \text{const}$ соответствуют значениям $T_1, T_2 \dots T_n$ из спектров внутреннего трения. Из прямых (рис. 7) также можно определить величины B_i и U_i ; эти значения совпадают с приведенными в таблице (в соответствии с данными работы [7], для мелкомасштабных β -, β_1 - и δ -процессов постоянная $c=1$, а для остальных релаксационных переходов $c=10$).

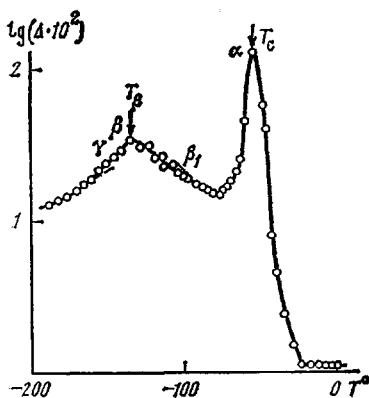


Рис. 3

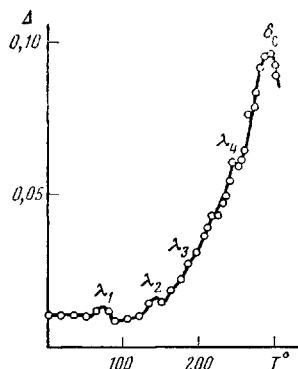


Рис. 4

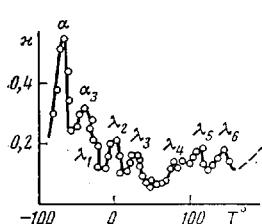


Рис. 5

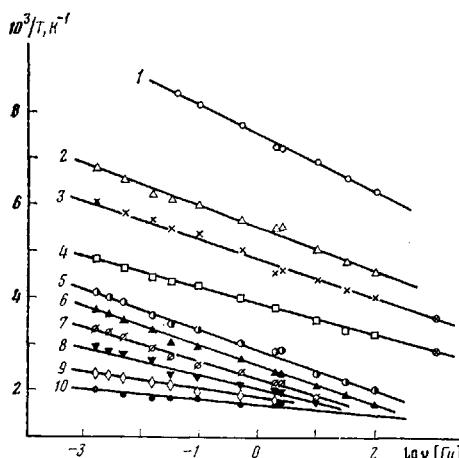


Рис. 6

Рис. 3. Спектр внутреннего трения при свободных крутильных колебаниях при частоте $v=4$ Гц в области низких температур ($T_b=-135^\circ$, $T_c=-52^\circ$) (Δ — логарифмический декремент затухания)

Рис. 4. Спектр внутреннего трения при свободных крутильных колебаниях при частоте 2 Гц в области высоких температур

Рис. 5. Спектр внутреннего трения при вынужденных деформациях сжатия при частоте $2,4 \cdot 10^{-3}$ Гц (x — коэффициент механических потерь); λ_6 далее обозначен как δ_1 -переход

Рис. 6. Зависимость между обратной температурой перехода и логарифмом частоты для различных релаксационных процессов: β (1), β_1 (2), α (3), α_3 (4), λ_1 (5), λ_2 (6), λ_3 (7), λ_4 (8), δ_1 (9) и δ_c (10). Точки при $\lg v=3$ получены из данных по оценке диэлектрических потерь

Рассмотрим природу и характеристики релаксационных процессов. При этом будем сопоставлять результаты, полученные ранее [1–3] для ПЭ и ПП, и результаты, полученные нами для СКЭП-30 и тройного сополимера СКЭПТ-30 (рис. 8).

Группа β -процессов (β - и β_1 -переходы) характеризуется малым значением коэффициента $B_i=2 \cdot 10^{-13}$. В ПЭ низкой плотности (ПЭНП) и в ПП (рис. 8) наблюдаются те же два релаксационных процесса ниже T_c — β и β_1 при -140 и -90° (при 1 Гц), близкие к соответствующим процессам для этиленпропиленового эластомера (таблица). Энергии активации β -процесса в обоих случаях совпадают, а β_1 -процесса близки между собой.

Таким образом, аморфная фаза ПЭНП аналогична структуре аморфного СКЭП-30. Кроме того, отметим, что в аморфной фазе происходит раздвоение β -релаксации на два перехода (β и β_1) с одним и тем же значением

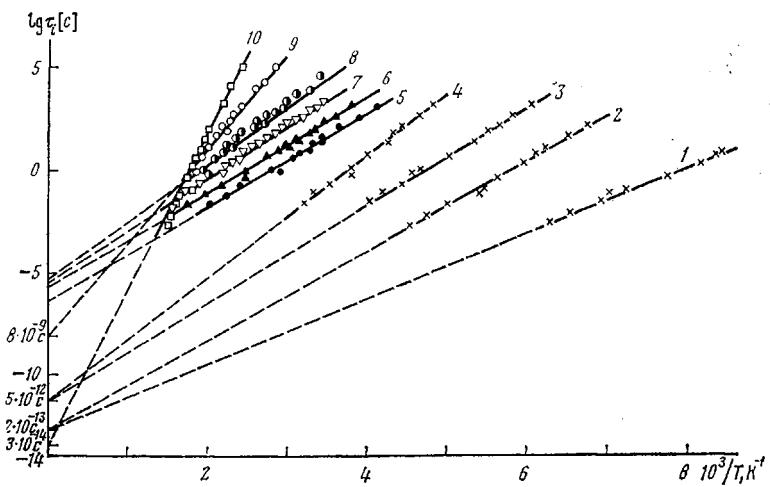


Рис. 7

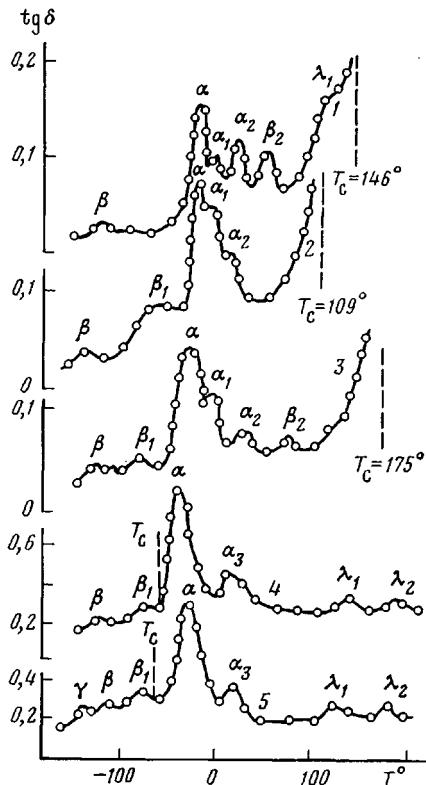


Рис. 8

$\overline{B_i}$. Следовательно, оба перехода соответствуют мелкомасштабным процессам с одними и теми же кинетическими единицами. Предполагается, что это, как и в случае ПЭ и ПП, группы CH_2-CH_2 или CH_2-CH_3 в полимерной цепи СКЭП-30 (изгибные колебания мелкомасштабных участков полимерной цепи).

Причина раздвоения β -релаксации может заключаться только в том, что одни и те же кинетические единицы находятся в разных структурных условиях в аморфной фазе. Подробнее это будет обсуждаться позже, но сейчас отметим, что в ПЭ высокой плотности (ПЭВП) с малым содержанием аморфной фазы β_1 -переход четко не разрешается (рис. 8). Такая же ситуация наблюдается и для единичного кристалла ПЭ по данным работы [8]. В нем наблюдается при частоте $v=1$ Гц и -140° за счет остат-

Рис. 7. Зависимость между логарифмом времени релаксации $\lg \tau_r$ и обратной температурой для различных релаксационных процессов. Обозначения, как на рис. 6

Рис. 8. Спектры внутреннего трения при частоте 10 Гц для ПЭВП (1), ПЭНП (2), ПП (3), СКЭП-30 (4) тройного этиленпропиленового эластомера СКЭПТ-30 (5)

ков аморфной фазы слабый максимум, совпадающий с температурой β -перехода СКЭП-30 (таблица) и сильный максимум при 50° , что соответствует β_2 -переходу в ПЭВП (рис. 8). Этот переход относится к группе β -релаксации (мелкомасштабная подвижность кристаллической фазе с большой энергией активации). В единичном кристалле α - и α_3 -процессы не наблюдаются. Следует отметить, что некоторые исследователи наблюдали еще и более низкотемпературные γ -процессы релаксации, связанные с колебательно-вращательными движениями боковых групп.

Группа α -процессов (α - и α_3 -переходы) также характеризуется одним и тем же значением $B_i=5 \cdot 10^{-12}$ с. Здесь происходит развоение α -процесса релаксации с двумя различными энергиями активации, как и в случае β -группы. Оба релаксационных перехода соответствуют сегментальной подвижности, причем главный α -процесс — это процесс стеклования аморфной фазы как в случае кристаллических образцов ПЭ и ПП, так и в случае СКЭП и СКЭПТ (рис. 8). Величина $B_i=5 \cdot 10^{-12}$ с соответствует объему структурного элемента ($v_i \approx 10^{-21}$ см³), совпадающего с сегментом. В случае СКЭП-30 и СКЭПТ-30 второй α -переход обозначен α_3 . Это объясняется тем, что в ПЭ и ПП обозначения α_1 и α_2 заняты переходами, связанными с сегментальной подвижностью в межфазных (α_1) и в аморфных участках лучей сферолитов (α_2).

Согласно релаксационной спектрометрии, очень важное и часто решающее значение для определения природы релаксационного механизма имеет величина коэффициента B_i . В первом приближении может считаться, что $B_i \sim v_i$, где v_i — объем структурного элемента, участвующего в данном релаксационном процессе [7]. Так как сегмент гибкоцепных полимеров включает ~ 30 атомов углерода в цепи и $B_i=5 \cdot 10^{-12}$ с, а для β -процессов $B_i=2 \cdot 10^{-13}$, т. е. в 25 раз меньше, то структурный элемент, ответственный за β -процессы, является мелкомасштабной кинетической единицей, включающей один (или два) атома углерода. Это соответствует группам атомов, указанных в таблице.

Развоение β - и α -процессов не является неожиданным. В ряде работ [9–11] наблюдали для α -процесса (и, по-видимому, для β -процесса) два максимума. В работе [9] методом ЯМР наблюдали два перехода в области стеклования, что объяснили наличием в аморфной фазе макромолекул в двух различных конформациях. Далее [10] методом акустической спект-

Релаксационные характеристики этиленпропиленового эластомера СКЭП-30 ($T_c = -62^\circ$)

Группы релаксационных процессов	Релаксационные переходы	T_i при $v=1$ Гц		U_i , кДж/моль (± 1 кДж/моль)	B_i , с ($\pm 20\%$)	Кинетические единицы	Природа релаксационного перехода
		T_i , К	T^o_i				
I	β	133	-140	30	$2 \cdot 10^{-13}$	Группы $\text{CH}_2-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-\text{CH}_3$	Мелкомасштабные движения ($c=1$)
	β_1	183	-90	41	$2 \cdot 10^{-13}$		
II	α	203	-65	45	$5 \cdot 10^{-12}$	Сегменты	Сегментальная подвижность ($c=10$)
	α_3	260	-13	57	$5 \cdot 10^{-12}$		
III	λ_1	350	77	44	$4 \cdot 10^{-7}$	Физические узлы (надсегментальные структуры)	Молекулярная подвижность (время жизни) физических узлов флуктуационной природы ($c=10$)
	λ_2	394	121	44	$2 \cdot 10^{-6}$		
	λ_3	444	171	51	$2 \cdot 10^{-6}$		
	λ_4	500	227	58	$1,2 \cdot 10^{-6}$		
	λ_5	569	296	58	$7 \cdot 10^{-6}$		
IV	δ_1	538	265	95	$8 \cdot 10^{-9}$	Жесткие микроучастки вулканизационной сетки	Молекулярная подвижность микроучастков вулканизационной сетки ($c=10$)
	δ_C	606	333	150	$3 \cdot 10^{-14}$	C-атомы	Химический процесс релаксации — распад слабых связей C-C ($c=1$)

роскопии в аморфных полимерах найдено два перехода в области стеклования, что связывали с существованием двух аморфных фаз с различной плотностью упаковки. Раздвоение α -процесса связывают с блочным строением цепей исследуемых полимеров [11].

Расщепление α -максимума на две компоненты особенно ярко проявляется в пленочном состоянии ПЭ [11].

В нашем случае раздвоение α -процесса подтверждается данными температурной зависимости диэлектрических потерь при частоте 10^3 Гц. Наблюдали переходы при 0 и 80° , которым соответствует величина $B_i = -5 \cdot 10^{-12}$ с и энергии активации 45 и 57 кДж/моль, что совпадает с данными механических потерь для α - и α_3 -процессов (таблица).

Раздвоение β - и α -процессов релаксации в связи с вышеуказанным позволяет предположить, что в СКЭП-30 имеются две аморфные «фазы» или компоненты. Это подтверждается сведениями [12, 13] о структуре синтезированных этиленпропиленовых эластомеров. В полимерных цепях могут возникать участки с последовательным расположением звеньев этилена либо пропилена или с чередованием этих звеньев. Образование фрагментов ПЭ в полимерных цепях подтверждается данными ИК-спектроскопии. Так, например, в СКЭП-30 наблюдается усиление интенсивности полосы поглощения при 730 см $^{-1}$, характеризующее присутствие цепочек $-\text{CH}_2-$, и уменьшение полосы поглощения при 1378 см $^{-1}$ ($-\text{CH}_3-$), а также при 1150 см $^{-1}$ ($-\text{CH}_2-\text{CH}-$), дающих информацию о разветвленности цепей.



Предполагается, что микрополиэтиленовые фрагменты обуславливают появление микроупорядоченных областей и соответственно гель-фракции в растворах. Нами показана идентичность структуры гель-фракции, экстрагированной из СКЭП-30, со структурой разветвленного ПЭ. Поэтому α_3 -процесс можно отнести к сегментальной подвижности в высокомолекулярной гель-фракции; при этом зависимость T_c от ММ – факт хорошо известный [14, 15], из которого следует, что T_c высокомолекулярной фракции будет выше, чем T_c основной части полимера.

Интересно, что исследование бимодального ММР в эластомерах [16] показало, что присутствие в полимере низко- и высокомолекулярной фракции приводит к раздвоению α -перехода. В ПЭ основная аморфная фаза состоит из низкомолекулярных фракций и ответственна за α -переход. Высокомолекулярные фракции образуют кристаллическую fazу и аморфные участки в лучах сферолитов, которые ответственны за α_2 -переход [1, 2]. Температура α_2 -перехода в ПЭ низкой и высокой плотности составляет (при $v=1$ Гц) соответственно -16 и -4° , тогда как α_3 -переход в СКЭП-30 наблюдается при -13 , а в СКЭПТ при -8° . Поэтому не исключено, что α_2 - и α_3 -переходы связаны с высокомолекулярной фракцией полимера.

Группа λ -переходов (таблица) выявляется только при получении тонкой структуры спектров внутреннего трения (рис. 2, 4) и спектров времен релаксации (рис. 1). На рис. 2 и 4 наблюдаются четыре λ -процесса, но на рис. 5 при очень малой частоте появляется и пятый λ_5 -процесс. При больших частотах он смешается с высоким температурами. Эти переходы уже обсуждались в одной из наших работ [5] для СКЭП-50, где наблюдали шесть λ -переходов. Эти переходы объясняются распадом физических узлов молекулярной сетки полимера. Предполагается, что в этиленпропиленовом эластомере имеются различного типа надсегментальные флуктуационные микрообласти с различными временами жизни. Одни из них образованы преимущественно звеньями этилена, другие звеньями пропилена, а третьи образованы теми и другими. Как видно (таблица), СКЭП-30 характеризуется пятью λ -переходами. В несшитых эластомерах λ -процессы ответственны за вязкое течение. Известно [17, 18], что разветвленный ПЭ имеет энергию активации вязкого течения $38-50$, а ПП $50-59$ кДж/моль. Можно считать, что λ_1 - и λ_2 -процессы релаксации с $U_i = -44$ кДж/моль относятся к физическим узлам из этиленовых звеньев, а λ_3 , λ_4 , λ_5 -процессы с $U_i = 51-63$ кДж/моль к физическим узлам, образованным взаимодействием смешанных или пропиленовых звеньев.

Релаксационные переходы δ , и δ_c объясняются присутствием в материале химических связей. Для СКЭП-50 [6] эти переходы уже обсуждались. Обращает на себя внимание тот факт, что коэффициент B_i для δ_1 -процесса на ~ 3 порядка величины больше, чем B_i для сегментов. Это свидетельствует о наличии узлов сетки, представляющих собой микрообъемные зашитые структуры (полифункциональные узлы). Эти узлы могут быть микрообъемами в виде густо зашитых и жестких участков вулканизационной сетки, перемещающихся при тепловом движении, как и частицы активного наполнителя [6]. Энергия активации δ_1 -процесса для СКЭП-50, по данным работы [6], составляет 93 кДж/моль, что близко к нашим данным.

Коэффициент B_i для δ_c -процесса соответствует периоду валентных колебаний атомов углерода в полимерных цепях (по данным ИК-спектроскопии, $3 \cdot 10^{-14}$ с), а энергия активации $U_i = 150$ кДж/моль практически совпадает с данными работы [6] для СКЭП-50 ($U_i = 152$ кДж/моль).

Таким образом, сложность строения этиленпропиленового полимера приводит к множественности релаксационных переходов в нем, что отражается на тонкой структуре спектров, получаемых методами релаксационной спектрометрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2003.
2. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1842.
3. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 6, с. 1236.
4. Догадкин Б. А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1972.
5. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Ревякин Б. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1835.
6. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Ревякин Б. И. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 567.
7. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
8. Sinnott K. M. J. Polymer Sci. B, 1965, v. 3, № 10, p. 945.
9. Ремизова А. А., Кулешов И. В., Новиков Н. А. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, № 8, с. 787.
10. Перепечко И. И., Старцев О. В. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 5, с. 321.
11. Кулешов И. В., Бартенев Г. М., Калнинь М. М., Кайбин С. И. Докл. АН СССР, 1983, т. 272, № 6, с. 1418.
12. Сейдов Н. М. Новые синтетические каучуки на основе этилена и олефинов. Баку: Элм, 1981.
13. Сухогина Т. М., Борисова Н. Н. Свойства этиленпропиленовых каучуков и резин на их основе. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1973.
14. Widmaier J. M., Meyer G. C. Macromolecules, 1981, v. 14, № 3, p. 450.
15. Kow C., Morton M., Fetter L. J. Rubber Chem. Technol., 1982, v. 55, № 1, p. 245.
16. Марей А. И., Сидорович Е. А. В кн.: Физические свойства эластомеров / Под ред. Марея А. И. Л.: Химия, 1975, с. 102.
17. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1974. 438 с.
18. Андрианова Г. П. Физическая химия полиолефинов. М.: Химия, 1974. 234 с.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
11.V.1983

FINE STRUCTURE OF SPECTRA OF INTERNAL FRICTION AND NATURE OF RELAXATIONAL TRANSITIONS IN AMORPHOUS ETHYLENE-PROPYLENE POLYMER

Bartenev G. M., Aliguliev R. M., Khiteeva D. M., Boturov K.

Summary

Fine structure of spectra of internal friction of amorphous ethylene-propylene elastomer SKEP-30 obtained by three dynamic methods and spectra of relaxational times of the same polymer according the data of durable isotherms of stress relaxation has been studied. All methods give the coinciding results proving the existence of four groups of relaxational transitions (β -, α -, λ - and δ -groups) above 100 K up to the temperature of chemical decomposition. The fastest (β) and slowest (δ) relaxational processes are the small-scale ones with kinetic unities as atoms and units of a polymer chain. The group of α -processes is related with segmental mobility, the group of λ -processes is related with life times of physical lattice sites of the molecular network. The bifurcation of β - and α -processes points out the existence of two amorphous structures in SKEP-30.