энергия взаимодействия полимеров с растворителями и пластификаторами зависит не только от их природы, но и от удаленности системы от ее T_c.

Из рис. 1 видно, что при $\varphi_1=0{,}2$ и 293 К система ПВХ — ДБФ близка к своей T_c, т. е. к переходу в высокоэластическое состояние, а система ПВХ — *о*-толидин значительно удалена от T_c. Во втором случае структура пластифицированной системы должна быть прочнее и стабильнее, чем в первом.

Полученные данные подтверждают положения, высказанные в работах [7, 8], о том, что «антипластификационный» эффект, т. е. эффект упрочнения при введении пластификатора в ПВХ, проявляется в стеклообразном состоянии. Можно полагать, что причины этого явления связаны с образованием прочных ориентированных сольватных слоев пластификаторов в фазе стеклообразного полимера. Последнее всегда сопровождается большими экзотермическими эффектами, т. е. уменьшением энтальпии ($\Delta H<0$) и энтропии ($\Delta S<0$) [14].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Jackson W. L., Coldwell J. R.* J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 2, p. 211, 227.
2. *Makaruk L.* Prace naukowe Politechniki Warszawskej. Chemia, 1974, № 14, S. 1.
3. *Журков С. Н., Абасов С. А.* Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 3, с. 450.
4. *Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. В.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 566 с.
5. *Воскресенский В. А., Шакирзянова С. С.* Ж. прикл. химии, 1962, т. 35, № 5, с. 1145.
6. *Brous S. L., Semon W. L.* Industr. Engng Chem., 1935, v. 27, № 6, p. 667.
7. *Maski L.* Polymer, 1978, v. 19, № 3, p. 325.
8. *Перепечко И. И.* Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 295 с.
9. *Тагер А. А., Вшивков С. А., Поляк О. Э.* Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 661.
10. *Штаркман Б. П.* Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975, 248 с.
11. *Натов М. А., Ганчева Т. С.* Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 2, с. 273.
12. *Тагер А. А., Бессонов Ю. С., Иканина Т. В., Родионова Т. А., Суворова А. И., Эльбойм С. А.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1444.
13. *Подлесняк А. И.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Свердловск: Уральский гос. ун-т, 1969. 130 с.
14. *Тагер А. А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.

Уральский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию 28.IV.1983

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИПРОПИЛЕНА ПОД НАГРУЗКОЙ. РОЛЬ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

Карпова С. Г., Попов А. А., Зайков Г. Е.

Ранее методом ЭПР-спектроскопии с использованием радикала-зонда исследовали воздействие растягивающих нагрузок на молекулярную подвижность цепей в аморфной фазе одноосноориентированных образцов ПЭ и ПП [1—3]. Развитием этих работ является изучение влияния температуры на ранее обнаруженные зависимости. Важность данных исследований несомненна, так как воздействие внешних факторов (химического, механического, теплового) в процессе эксплуатации полимерных материалов вызывает изменения структурных параметров, что, в свою очередь, влияет на их физико-механические и окислительно-деструктивые свойства. Имеются данные [4—6] о существовании температур выше T_c, при которых резко меняются структурные параметры полиолефинов. Так, в работе [4] методом ЯМР обнаружен эффект увеличения подвиж-

ности при растяжении в температурном интервале −30—+50°. За пределами этого интервала данный эффект не обнаружен. Данные работы [5] свидетельствуют о том, что аморфная фаза ПП до 350° с точки зрения молекулярной подвижности находится в переходном состоянии. Из литературы известно о существовании релаксационных переходов при температурах выше T_c [6], которые связывают с размораживанием движения цепи как целого [7]. Цель данной работы состояла в изучении влияния температуры на увеличение молекулярной подвижности при деформации ориентированных образцов ПП и ПЭ. Кроме того, было необходимо показать правомочность применения метода зонда для обнаружения релаксационных переходов.

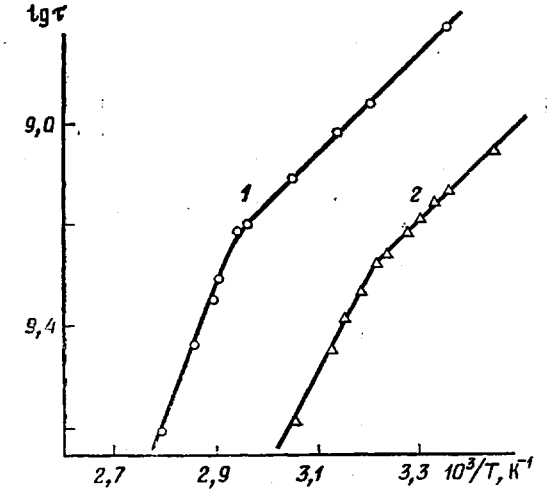

Рис. 1. Температурные зависимости $-\lg\tau$ в ПП с $\lambda=6$ (*1*) и в ПЭ с $\lambda=7{,}5$ (*2*)

В работе использовали неингибированные образцы ПЭ высокой плотности с числом разветвлений менее 0,5 CH_3/1000 C, $M_v=1{,}4\cdot10^5$, M_w/M_n, а также изотактического ПП $M_n=62\cdot10^3$, $M_w=1{,}3\cdot10^5$.

Сегментальную подвижность макроцепей исследовали с помощью стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила методом ЭПР-спектроскопии [8]. Радикал-зонд вводили из паров до концентрации 10^{-3} моль/л. Верхней границей времени корреляции τ была величина $2\cdot10^{-9}$ с, поэтому расчет проводили по формуле

$$\tau=6{,}65\Delta H\left(\sqrt{\frac{I_+}{I_-}}-1\right),$$

где ΔH – ширина компонента спектра, расположенного в слабом поле; I_+, I_- – интенсивности крайних компонентов спектра в слабом и сильном полях соответственно.

Ошибка определения составляла ±3%.

Полимерные образцы длиной 70, шириной 5–7 мм и толщиной 0,05 мм помещали в ЭПР-спектрометр и нагружали в режиме постоянного напряжения (σ=const) с помощью устройства, описанного в работе [9]. Одновременно с записью спектра ЭПР автоматически регистрировали величину деформации образца ε, точность измерения которой составляла ±0,5%.

Для поддержания заданной температуры была создана кварцевая кювета, через которую пропускали воздух из компрессора при атмосферном давлении. Температуру воздуха поддерживали на заданном уровне с точностью ±1°. Физико-механические испытания проводили на универсальной машине «Инстрон-1122».

Полимерные пленки готовили прессованием на подложке из целлофана с последующим быстрым охлаждением в ледяной воде. Ориентацию пленок проводили методом локального нагревания [10].

Для исследования были выбраны образцы ПП с $\lambda=6$ и ПЭ с $\lambda=7{,}5$. Образцы подвергали испытанию в температурном интервале 18–100°.

На рис. 1 представлены температурные зависимости времени корреляции τ, характеризующего молекулярную подвижность, где при $T_1\approx60°$ (для ПП) и $T_2\approx50°$ (для ПЭ) наблюдается излом. Причем в ПП и ПЭ он характеризуется одним значением $\tau\approx9\cdot10^{-10}$ с. Привлекая данные других методов, позволяющих выявить существование релаксационного перехода [11, 12], можно предположить, что T_1 и T_2 – точки релаксационных переходов. Движения в низкотемпературной области в ПП и ПЭ имеют энергию активации $E^1\approx18{,}0\pm2$ кДж/моль, а в высокотемпературной области $E^1\approx42$ кДж/моль. Следовательно, можно предположить, что при

T_1 и T_2 размораживается движение больших фрагментов с характерным τ.

На кривых зависимости ε от σ (рис. 2) линейный участок в ПП наблюдается до 18%, а в ПЭ до 4–5% при температурах, меньших T_1 или T_2 соответственно. При более высоких температурах граница линейности смещается в ПП до $\varepsilon \approx 6-8\%$ и в ПЭ до 2%. При этих же температурах

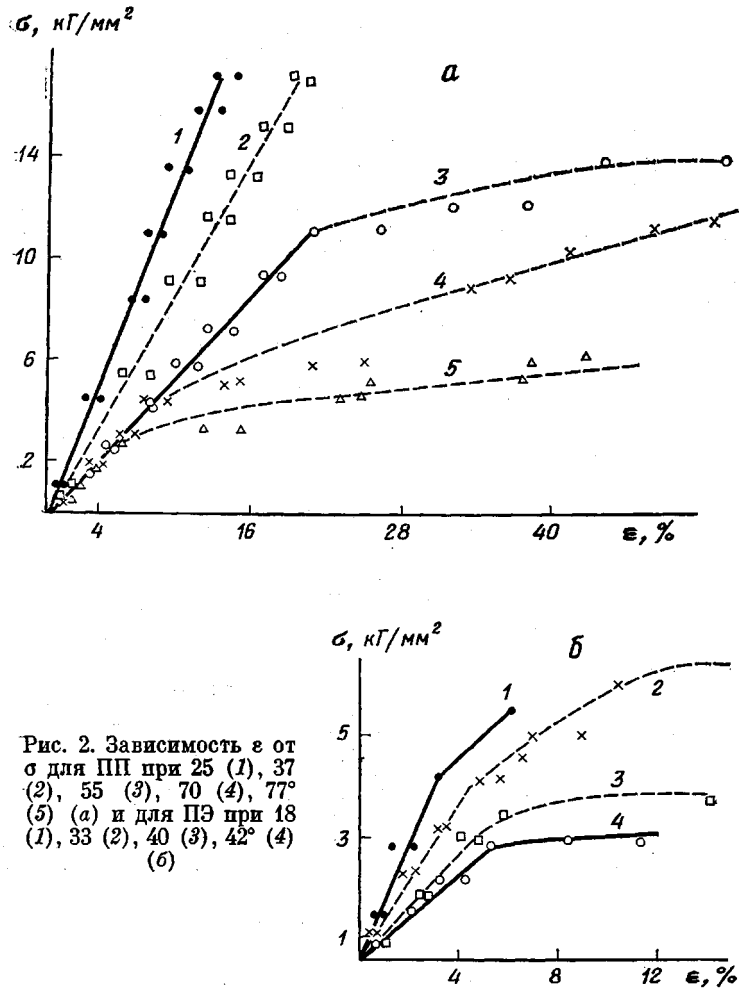

Рис. 2. Зависимость ε от σ для ПП при 25 (*1*), 37 (*2*), 55 (*3*), 70 (*4*), 77° (*5*) (*а*) и для ПЭ при 18 (*1*), 33 (*2*), 40 (*3*), 42° (*4*) (*б*)

наблюдается излом на кривой зависимости модуля упругости E от T (рис. 3). Если до T_1 или T_2 модуль уменьшается с ростом температуры (что характерно для твердых тел), то при более высоких температурах наблюдается незначительное увеличение модуля упругости (что характерно для каучуков). Наблюдаемый релаксационный переход обусловливает и резкое изменение в характере поведения образцов под нагрузкой (рис. 4). До T_1 или T_2 с ростом температуры величина эффекта увеличения подвижности при нагружении в обратимой зоне деформации уменьшается незначительно. При более высоких температурах этот эффект практически вырождается (рис. 5).

Как было показано ранее [1–3], деформация слабоориентированных образцов ПП и ПЭ в обратимой зоне деформации сопровождается увеличением молекулярной подвижности, что обусловлено разрыхлением структуры аморфной фазы. С ростом ориентации эффект увеличения

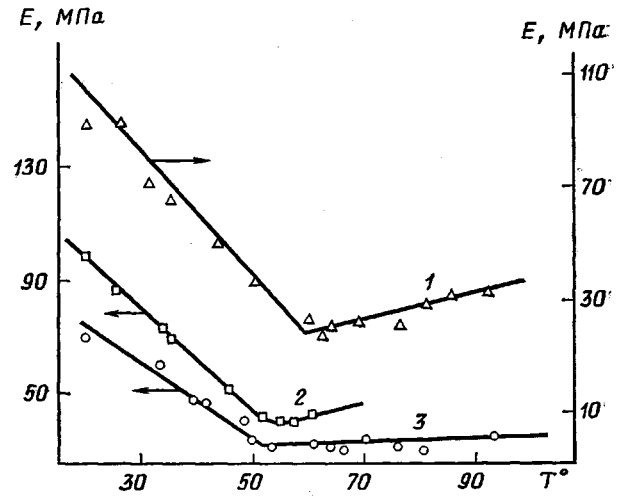

Рис. 3. Зависимость модуля упругости $E \cdot 10^{-1}$ для ПП с $\lambda=6$ (*1*), ПЭ с $\lambda=7{,}5$ (*2*) и $\lambda=5{,}5$ (*3*)

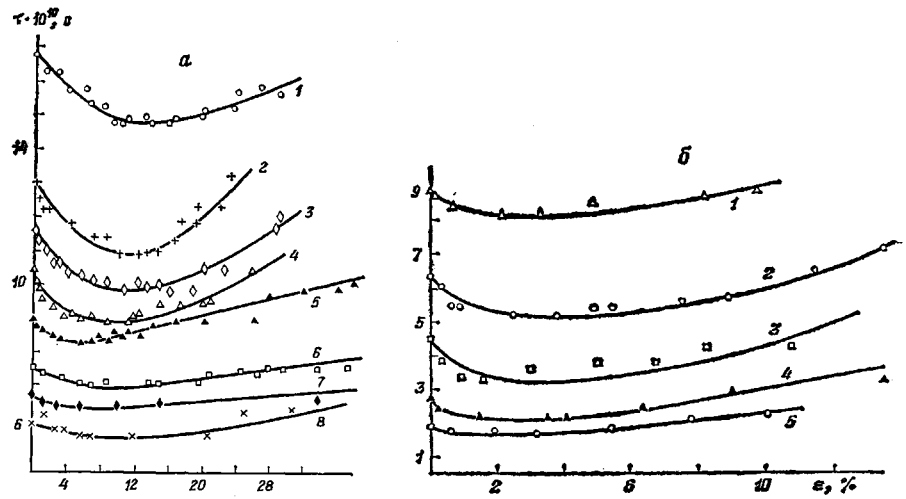

Рис. 4. Изменение τ с ε для ПП с $\lambda=6$ при 19 (*1*), 39 (*2*), 45 (*3*), 55 (*4*), 60 (*5*), 70 (*6*), 77 (*7*), 80° (*8*) (*а*) и ПЭ с $\lambda=7{,}5$ при 19 (*1*), 33 (*2*), 40 (*3*), 48 (*4*) и 52° (*5*) (*б*)

подвижности в обратимой зоне деформации постепенно уменьшается, и для высокоориентированных образцов на всем участке растяжения наблюдается уменьшение молекулярной подвижности. На наш взгляд, основная причина разрыхления заключена в гетерогенности аморфной фазы [2]. Держащие нагрузку цепи, имея бóльшую жесткость, чем недержащие, препятствуют поперечной деформации $\varepsilon_{\perp}$ при осевом растяжении $\varepsilon_{\parallel}$. По мере уменьшения градиента жесткости переходных цепей с ростом ориентации эффект разрыхления уменьшается. До температур T_1 и T_2 наблюдаемый эффект при растяжении уменьшается незначительно, вероятно, из-за теплового расширения он проявляется в меньшей степени. Видимо, при температурах T_1 и T_2 происходят релаксационные переходы. Такой вывод подтверждается данными по изменению E с температурой. До достижения T_1 и T_2 модуль упругости уменьшается, что характерно для твердых тел. При $T>T_1$ (или T_2) наблюдается незна-

чительный рост E, что указывает на преобладающую роль энтропийной упругости. Из этого можно заключить, что при T_1 (или T_2) происходит качественное изменение состояния аморфной фазы. Поведение этих образцов под нагрузкой также трансформируется. При $T>T_1$ (или T_2) эффект увеличения молекулярной подвижности при деформации практически исчезает.

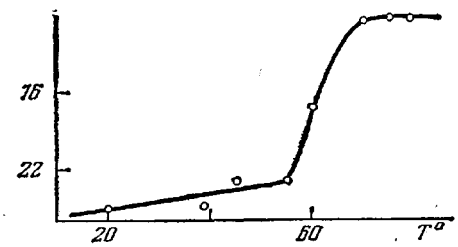

Рис. 5. Зависимость изменения $\Delta\tau/\Delta\varepsilon \cdot 10^{-9}$ для ПП с $\lambda=6$ от температуры

Постоянство параметра τ в данном случае аналогично зависимости, наблюдаемой для каучуков (рис. 6). В обоих случаях растягивающая деформация не меняет подвижности макромолекул, что указывает на незначительные изменения плотности аморфной фазы и жесткости цепей. При достижении T_1 в ПП и T_2

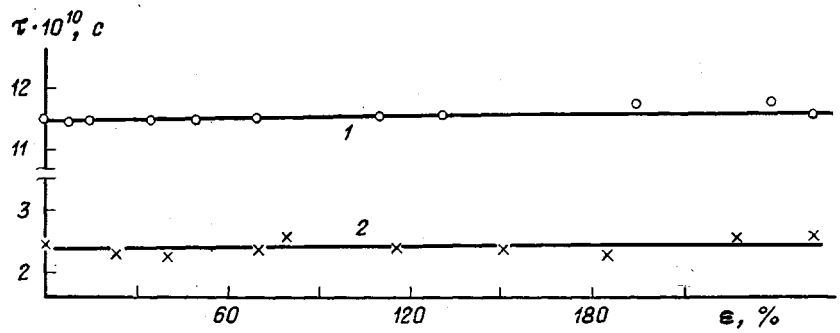

Рис. 6. Зависимость величины τ от ε для серных вулканизатов – натурального каучука (*1*) и 1,4-*цис*-полибутадиена (*2*)

в ПЭ высвобождаются дополнительные степени свободы, увеличивающие кинетическую гибкость макроцепей, что приближает их по свойствам к эластомерам. А как известно [13], деформация последних происходит без ощутимых изменений свободного объема.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Попов А. А., Карпова С. Г., Подкопаева Е. В., Коварский А. Л., Неверов А. Н., Заиков Г. Е.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 868.
2. *Карпова С. Г., Попов А. А., Привалова Л. Г., Заиков Г. Е.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2446.
3. *Карпова С. Г., Попов А. А., Чвалун С. Н., Годовский Ю. К., Зубов Ю. А., Заиков Г. Е.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2435.
4. *Егоров Е. А., Жиженков В. В.* Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 5, с. 357.
5. *Егоров Е. А., Жиженков В. В.* Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 67.
6. *Бойер Р. Ф.* В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах, М.: Мир, 1968, с. 305.
7. *Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М.* Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2003.
8. *Бучаченко А. Л., Вассерман А. М.* Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973, с. 408.
9. *Томашевский Э. Е., Слуцкер А. И.* Заводск. лаб., 1963, т. 29, с. 994.
10. *Журков С. Н., Левин Б. Я., Савицкий А. В.* Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 1, с. 132.
11. *Турлей С. Г., Кесккула Х.* В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 96.
12. *Андрианова Г. П.* Физикохимия полиолефинов. М.: Химия, 1974.
13. *Годовский Ю. К.* Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976, с. 216.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию 29.IV.1983