

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:539.2

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В ПОЛИОЛЕФИНАХ***Карпова С. Г., Попов А. А., Заиков Г. Е.*

Методом ЭПР-спектрометрии с использованием радикал-зонда изучены высокотемпературные релаксационные переходы ориентированных образцов ПЭВП и ПП. Наблюдали скачкообразное изменение физико-механических свойств и параметров молекулярной подвижности в интервале 40—50° у ПЭ и 60—70° у ПП. Высказано предположение о механизме α -релаксационного перехода как о размораживании микрообластей аморфной фазы с более плотной упаковкой вытянутых цепей.

Полимеры представляют собой сложные системы из структурных элементов различной природы: боковых и концевых групп, звеньев в макромолекулах, элементов надмолекулярной структуры и т. д. Эти особенности строения полимеров приводят к большому набору различных форм молекулярной подвижности и соответствующих им релаксационных процессов, которые могут повлиять на физико-механические, окислительные, прочностные свойства полимерных образцов. Если низкотемпературные релаксационные переходы и плавление достаточно хорошо изучены, то в отношении механизма α -переходов в области $T_c < T < T_{pl}$ существуют противоречивые точки зрения. Авторы работ [1—5] связывают его с движением цепей в кристаллических областях. Из данных работ [2, 5, 6] следует, что высокотемпературные α -переходы связаны с подвижностью надмолекулярных структур в виде упорядоченных и уплотненных микрообластей, которые являются физическими узлами молекулярной сетки полимера. Однако при изучении температурных зависимостей ряда свойств аморфной фазы, обнаружились аномалии именно при температурах α -переходов.

В работе [7] при 60—70° для образцов ПЭ наблюдали максимум на температурной зависимости удлинения при разрыве. При исследовании особенностей стеклования аморфных прослоек гибкоцепных полимеров [8] обнаружили, что истинная локальная T_c характеризуется широким распределением. Например, в ПП оно лежит в интервале 0—77° и только при ~77° вся аморфная фаза переходит в высокоэластическое состояние. В работах [9, 10] обнаружены скачкообразные изменения зависимости интегрального коэффициента поглощения, характеризующего долю регулярно построенных участков молекул и второго момента спектра ЯМР от температуры, что связывают с включением нового типа теплового движения. В работе [11] обнаружено, что наряду с аномальными эффектами при температуре α -перехода в аморфной фазе в кристаллитах также начинают проявляться случайные тепловые движения амидных группировок, что свидетельствует о подвижности всей цепи.

Методом зонда в работах [12—17] обнаружен излом на температурной зависимости времени корреляции τ , характеризующего молекулярную подвижность в аморфной фазе. При этих же температурах наблюдается изменение характера поведения образцов ПЭ и ПП под нагрузкой. Метод зонда относится к одному из немногих методов, позволяющих эффективно изучать структуру аморфной фазы полимеров. Поэтому представляется важным исследовать этим методом поведение полимеров в высокотемпературной области ($T_c < T < T_{pl}$) и сопоставить эти результаты с изменением механических свойств ориентированных ПП и ПЭ.

В работе использовали неингибиционные образцы ПЭ высокой плотности с числом разветвлений менее 0,5_{CH₃}/1000 С $\bar{M}_v/\approx 1,4 \cdot 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 2$ с $\lambda=6$ и 10 (λ — степень ориентации), а также изотактического ПП с $\bar{M}_v/\approx 1,3 \cdot 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 2$, $\lambda=6$ и 10 (ПП-1) и ПП с $\bar{M}_v/\approx 3,07 \cdot 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 10$ с $\lambda=6$ и 10 (ПП-2).

Сегментальную подвижность макроцепей исследовали с помощью стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила методом ЭПР-спектроскопии. Радикал-зонд вводили из паров до концентрации 10^{-3} моль/л. Верхней

Энергия активации U и предэкспонента τ_0 для ПЭ и ИП

Полимер	λ	U , кДж/моль	$\tau_0 \cdot 10^{17}$	U , кДж/моль	$\tau_0 \cdot 10^{13}$	Литература
		$T > T_1, T_2$	$T < T_1, T_2$			
ПП-1	6	42	39	21	5,6	Настоящая работа
	10	41	63,1	20	7,9	
ПП-2	6	18	$6,3 \cdot 10^4$	9	25	[16]
	10	17	$7,9 \cdot 10^4$	8	30	
ПЭ	6	42	3,2	21	1	
(порошок) (пленка)	-	49	2,3	-	-	[16]
	1	49	2,3	-	-	
	4	39,6	71	-	-	
	8	35,8	300	-	-	
	11	33,1	870	-	-	
ИП	1	52	0,42	-	-	[12]
	4,5	46,2	3,7	-	-	
	7	42,8	17	-	-	
	10	38,1	180	-	-	
ИП	1	46	5	-	-	[15]
ПЭ	1	42	8,5	-	-	[17]
ПЭ	1	42	1,6	-	-	[15]

границей времени корреляции τ была величина $\sim 10^{-10}$ с, поэтому расчет проводили по формуле

$$\tau = 6,65 \cdot \Delta H_+ \left(\sqrt{\frac{I_+}{I_-}} - 1 \right) \cdot 10^{-10},$$

где ΔH_+ — ширина компонента спектра, расположенного в слабом поле; I_+ , I_- — интенсивности крайних компонентов спектра в слабом и сильном полях соответственно. Ошибка определения составляла $\pm 8\text{--}10\%$.

Для поддержания заданной температуры использовали кварцевую кювету, через которую пропускали воздух из компрессора при атмосферном давлении. Температуру воздуха поддерживали на заданном уровне с точностью $\pm 1^\circ$.

Физико-механические испытания проводили на универсальной машине «Инстрон 1122». Модуль упругости E_1 рассчитывали по линейному участку зависимости ε от σ . Испытания образцов с базой 10^{-1} см проводили со скоростью 0,2 мм/мин. Модуль E_2 рассчитывался из данных испытаний, выполнявшихся с очень большой скоростью (200 мм/мин) при $\varepsilon \approx 7,5\%$.

Степень кристалличности x для ПЭ оценивали по полосам 730 и 720 см^{-1} на спектрофотометре «Specord IR-71» и рассчитывали по формуле

$$x = \frac{1,4(D_{730}/D_{720})}{1 + 0,4(D_{730}/D_{720})},$$

где $D = (D_{||} + 2D_{\perp})/3$.

С помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-2М изучали температурную зависимость теплопемкости образцов при скорости сканирования 16 град/мин на навесках весом ~ 20 мг.

Полимерные пленки готовили прессованием на подложке из целлофана с последующим быстрым охлаждением в ледяной воде. Ориентацию пленок проводили методом локального нагревания при 90° . Образцы подвергали испытанию в температурном интервале $18\text{--}100^\circ$.

На рис. 1, а, 2, а и 3, а показаны температурные зависимости τ в ориентированных пленках ПЭ с $\lambda=6$, ПП-1 с $\lambda=6$ и 10 и ПП-2 с $\lambda=6$ и 10. При $T_1 \approx 60^\circ$ (ПП) и $T_2 \approx 40\text{--}50^\circ$ (ПЭ) наблюдается скачкообразное изменение τ . Подобные зависимости уже наблюдались ранее как для изотропных [14, 15], так и ориентированных [12, 16] полимеров. Температурная зависимость τ может быть описана уравнением Арренсиуса с параметрами, приведенными в таблице. Там же представлены результаты, известные из литературы. Из этих данных следует, что значения энергии активации U как в ПЭ, так и в ПП близки, причем с ростом ориентации эта величина уменьшается. Изменение наклона температурной зависимости τ как для ориентированных, так и для изотропных образцов наблюдается при температурах, близких к T_1 и T_2 . Следовательно, можно предположить, что процессы, обусловливающие изменение характера температурной зависимости, не являются спецификой фибрillлярной структуры. В изотропных образцах ПЭ высокотемпературные релаксационные переходы авторы работ [5, 6] связывают с размораживанием движения более упорядоченных и плотных микрообластей в аморфной фазе. Кинетическими единицами, участвующими в формировании и распаде таких областей, являются сегменты, причем величина энергии активации такого процесса в ПЭ ($U=49$ кДж/моль) близка к данным, приведенным в таблице.

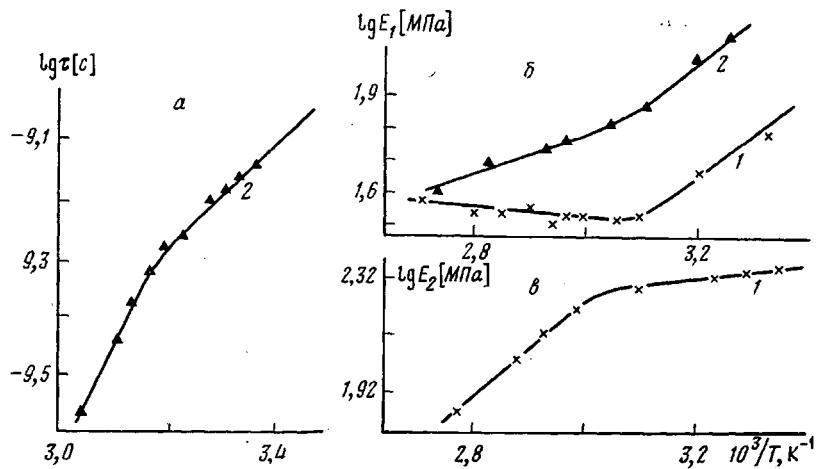


Рис. 1. Зависимость времени корреляции τ (а), модуля упругости E_1 (б) и модуля E_2 (в) от температуры для ПЭ с $\lambda=6$ (1) и 10 (2)

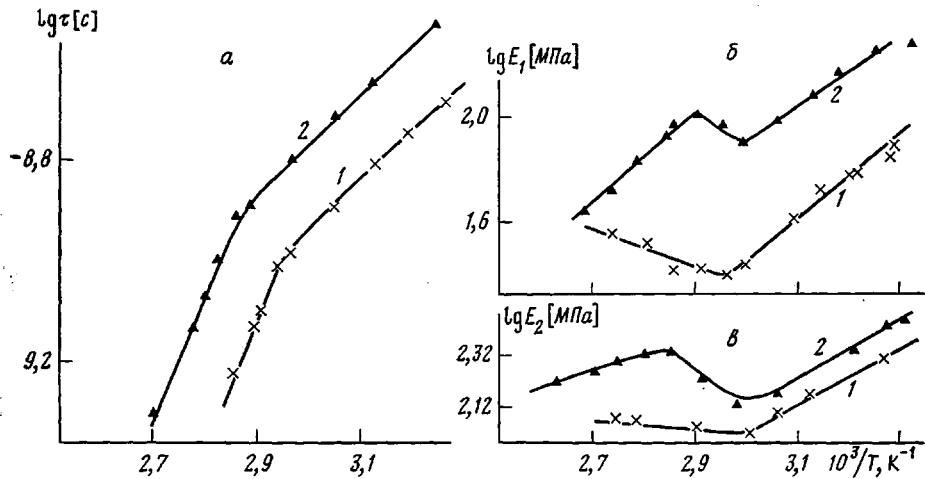


Рис. 2. Зависимость времени корреляции τ (а), модуля упругости E_1 (б) и модуля E_2 (в) от температуры для ПП-1 с $\lambda=6$ (1) и 10 (2)

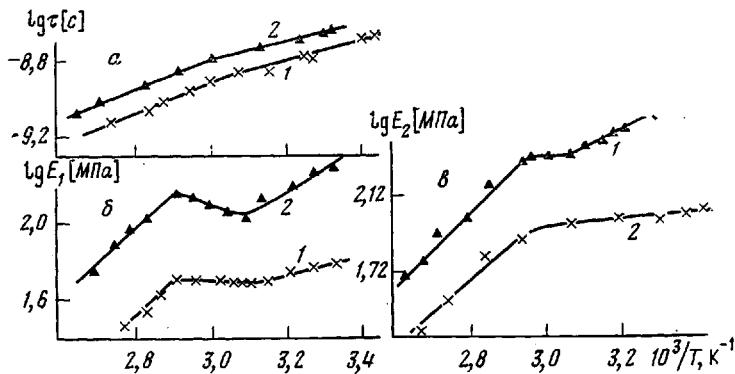


Рис. 3. Зависимость времени корреляции τ (а), модуля упругости E_1 (б) и модуля E_2 (в) от температуры для ПП-2 с $\lambda=6$ (1) и 10 (2)

Как известно [18, 19], такие уплотненные микроблоки имеются как в изотропном, так и в ориентированном состояниях кристаллических полимеров. Вероятно, и в ориентированных образцах ПП и ПЭ скачкообразное изменение τ связано с размораживанием именно таких микрообластей. Такая точка зрения подтверждается также данными работы [8], из которых следует, что при $\sim 77^\circ$ все молекулы аморфной фазы ПП участвуют в микроброуновском движении, в то время как при более низких температурах существуют области в застеклованном состоянии. Прочность

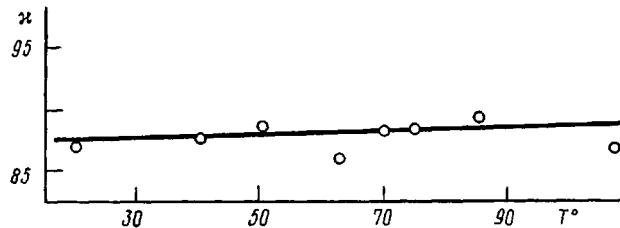


Рис. 4. Изменение степени кристалличности x с температурой

сцепления сегментов в таких областях характеризуется большей величиной, поэтому энергия активации при T_1 и T_2 увеличивается (таблица). Уменьшение U с ростом ориентации, вероятно, связано с распадом уплотненных образований на более мелкие. При этом предэкспоненциальный множитель τ_0 , характеризующий упорядоченность структуры, увеличивается (таблица). Таким образом, с ростом упорядоченности структуры микрообразований увеличивается прочность сцепления сегментов, однако уменьшение размеров таких областей облегчает процесс их размораживания, энергия активации теплового движения сегментов в результате падает.

Образец ПП-2 характеризуется широким ММР, и низкомолекулярная фракция может служить пластификатором, что обуславливает уменьшение межмолекулярного взаимодействия. В результате прочность сцепления сегментов уменьшается, уменьшается и энергия активации. При T_1 могут проявляться тепловые движения цепей и в кристаллических областях, так как плотность упаковки микроблоков близка к кристаллической. Таким образом, скачкообразное изменение τ с температурой мы связываем с включением в микроброуновское движение сегментов, образующих микрообласти с выпрямленными цепями и плотной упаковкой.

Для выяснения связи деформирования в обратимой зоне нагружения с молекулярными характеристиками, например с подвижностью цепей в аморфной фазе, было изучено изменение модуля упругости E_1 и модуля E_2 , характеризующего прочность образца при очень быстром нагружении (~ 200 мм/мин). Подобные исследования были проведены также в работах [13, 20–23]. Показано, что резкие изменения физико-механических свойств обусловлены появлением теплового движения при температурах как ниже, так и выше T_c . В данной работе также обнаружена связь E_1 и E_2 с τ (рис. 1–3). Для всех образцов с повышением температуры все три характеристики изменяются скачкообразно. Количество переходов и температура, при которой они наблюдаются на температурных зависимостях τ , E_1 и E_2 , либо точно совпадают, либо близки между собой. Это означает, что резкие изменения E_1 и E_2 при T_1 и T_2 связаны с молекулярной подвижностью цепей.

В силу дисперсности структуры аморфной фазы, приложенная внешняя нагрузка неравномерно распределяется по отдельным микробластам. В первую очередь под нагрузкой окажутся области с максимально выпрямленными цепями, для которых характерна высокая прочность сцепления сегментов. Макроупругость образцов будет главным образом определяться энергетической упругостью таких микробластов. На менее упорядоченные области нагрузка будет передаваться через межмолекулярные связи. С повышением температуры межмолекулярные силы ослабевают и нагрузка в меньшей степени передается от напряженных к другим участкам цепей, энергетическая упругость падает (рис. 1–3, б, в). Повышение температуры увеличивает энтропийные силы, стремящиеся перевести макромолекулы в более свернутые конформации. И при T_1 и T_2 , когда у цепей в напряженных микробластах появляется тепловое движение, энтропийная упругость, вероятно, преобладает над энергетической. Поэтому для всех образцов (за исключением ПЭ с $\lambda=10$) наблюдаются области, где при дальнейшем увеличении температуры модуль увеличивается.

С ослаблением межмолекулярного взаимодействия и появлением подвижности цепей в самых плотных областях облегчается проскальзывание как участков вдоль фибриллы, так и самих фибрилл. При том же растягивающем усилии увеличивается степень деформации аморфных прослоек с проскальзыванием уже выпрямленных областей, что и приводит в дальнейшем к уменьшению E_1 и E_2 . В ПП-2 и ПП-1 с $\lambda=10$ такой процесс начинает проявляться при 75° , в то время как у ПП-1 с $\lambda=6$ и ПЭ с $\lambda=6$ он не наблюдается в исследуемом диапазоне температур (при $T > T_1, T_2$). Это может быть связано с тем, что с ростом ориентации расщепляются как сами фибриллы, так и микрообласти внутри фибриллы, что обуславливает более легкое проскальзывание. Как известно из данных работы [24], ориентация в ПП-2 с $\lambda=6$ и 10 различается незначительно, характер температурных зависимостей E_1 и E_2 также идентичен.

Известно, что изменение степени кристалличности x может оказать влияние на подвижность цепей в аморфной фазе [25], поэтому изучали изменение x с температурой для ПЭ (рис. 4). Видно, что в пределах ошибки измерений эта величина не меняется. Отметим также, что на температурной зависимости C_p для образцов ПЭ с $\lambda=6$ и 10 изменяется наклон при $\sim 40\text{--}50^\circ$, а для образцов ПП с $\lambda=6$ и 10 при $\sim 60^\circ$. Это согласуется с данными работы [5], где также был обнаружен небольшой максимум на кривой $C_p = (T^\circ)$ для ряда образцов ПП. Таким образом, при

$T_1 \approx 60$ и $T_2 \approx 40^\circ$ у ПП и ПЭ существует несколько температур, при которых изменяется характер молекулярного движения, и это приводит к изменению механических свойств полимерных образцов. Метод зонда является достаточно чувствительным для обнаружения высокотемпературных переходов, связанных с размножением микрообластей с плотной упаковкой цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гоффман Дж., Вильямс Г., Пассаглиа Е. Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 193.
2. Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под ред. Малкина А. Я. М.: Мир, 1968, с. 384.
3. Андрианова Г. П. Физикохимия полиолефинов (структура и свойства). М.: Химия, 1974, с. 239.
4. Зеленев Ю. В., Дельтува Л. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2383.
5. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2003.
6. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1842.
7. Карасев А. Н., Андреева И. Н., Домарева Н. М., Косматых К. И., Карасева М. Г., Домничева Н. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 5, с. 1127.
8. Егоров Е. А., Жиженков В. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 67.
9. Веттергрен В. И., Титенков Л. С., Зеленев Ю. В., Жиженков В. В., Егоров Е. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1842.
10. Егоров Е. А., Жиженков В. В. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 5, с. 357.
11. Гафуров У. Г. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 8, с. 584.
12. Барашкова И. И., Вассерман А. М., Рапопорт Н. Я. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1683.
13. Карпова С. Г., Попов А. А., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 7, с. 529.
14. Вассерман А. М., Барашкова И. И., Ясина Л. Л., Пудов В. С. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2083.
15. Kovarskii A. L., Placek J., Szöcs F. Polymer, 1978, v. 19, № 3, p. 1137.
16. Крисюк Б. Э. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1983, с. 204.
17. Вассерман А. М., Дадали А. А., Коварский А. Л., Кожухарь А. Ю., Иржак В. И. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 1, с. 130.
18. Дочейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. М.: Химия, 1968.
19. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967, с. 170.
20. Егоров Е. А., Жиженков В. В. Физика твердого тела, 1968, т. 10, № 3, с. 848.
21. Резель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 560.
22. Егоров Е. А., Жиженков В. В. Механика полимеров, 1971, № 1, с. 24.
23. Песчанская И. И., Степанов В. А. Механика полимеров, 1971, № 1, с. 30.
24. Карпова С. Г., Попов А. А., Привалова Л. Г., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2435.
25. Вассерман А. М., Барашкова И. И., Рапопорт Н. Я. В кн.: Тез. докл. III Всесоюз. конф. по диффузионным явлениям в полимерах. Рига, 1977, с. 126.
26. Wilski H. Kunststoffe, 1960, B, 50, № 3, p. 335.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
25.V.1984

HIGH-TEMPERATURE RELAXATIONAL TRANSITIONS IN POLYOLEFINES

Karpova S. G., Popov A. A., Zaikov G. Ye.

Summary

High-temperature relaxational transitions in oriented HDPE and PP samples have been studied by ESR-spectrometry using the radical-probe method. Jump-like change of physico-mechanical properties and parameters of molecular mobility is observed in the 40-50° range for PE and 60-70° for PP. The assumption about the mechanism of α -relaxational transition as defreezing of microregions of amorphous phase with more dense packing of elongated chains is made.