

УДК 541.64:539.2:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ И СТРУКТУРЫ В ТВЕРДОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ МЕТОДОМ ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Федотов В. Д., Абдрашитова Н. А.

Проведен трехкомпонентный анализ спадов поперечной намагнченности в семи образцах линейного ПЭ в широком интервале температур, в результате которого получены данные об относительных интенсивностях компонент спадов поперечной намагнченности, о временах спин-спиновой релаксации T_2 и вторых моментах σ_2 сигналов каждой фазы. Из температурных зависимостей T_2 и σ_2 определены температуры α - и β -переходов промежуточной и аморфной фаз, а также соответствующие этим переходам кажущиеся энергии активации. Полученные таким образом параметры фазовой структуры и характеристики переходов сравниваются с параметрами структуры, полученными из анализа данных по рентгеновской дифракции аналогичных образцов.

Исследованию частично-кристаллического ПЭ посвящено много работ, выполненных различными методами, в том числе методом ЯМР и рентгеновской дифракции. В ряде работ последних лет показано, что твердый ПЭ имеет сложную структуру, характеризуемую наличием как минимум трех различных фаз: кристаллической, промежуточной и аморфной [1–6]. Но согласие относительного содержания каждой из фаз достигается далеко не всегда. Дело в том, что разными физическими методами измеряются разные физические величины, имеющие различную чувствительность к гетерогенности структуры. Кроме того, в гетерогенных системах форма регистрируемых сигналов бывает настолько сложной, что получение из них корректной информации о фазовой структуре вызывает большие затруднения.

Изложенный в работе [6] метод выделения аморфного гало из дифракционной кривой, наблюдаемой при исследовании ПЭ методом рентгеновской дифракции, позволил наилучшим образом согласовать экспериментальные данные с имеющимися модельными представлениями о структуре ПЭ в рамках трехфазной структуры ПЭ. С другой стороны, Бергман с сотр. [1] разработали метод анализа сложных спектров ЯМР широких линий, позволивший разложить сигналы ЯМР в ПЭ на три компоненты, каждая из которых имеет свою форму из-за того, что цепи различных фаз участвуют в различных видах молекулярного движения. Согласно этому подходу, изменение характера движения ведет к изменению формы компонент и, следовательно, к изменению количества ядер, соответствующих той или иной структурной фазе, что часто не согласуется с результатами структурных методов.

В работах по исследованию ядерной релаксации в ПЭ [3–5, 7] был развит иной подход к анализу многокомпонентных сигналов ЯМР. Согласно этому подходу, каждая структурная фаза полимера имеет свою спиновую систему и ей соответствует свой сигнал определенной формы. При изменении типа молекулярных движений в данной фазе может изменяться форма сигнала, но фазовая структура при этом может оставаться неизменной. Использование таких представлений позволило на примере одного образца ПЭ показать хорошее согласие между результатами исследования ПЭ импульсным методом ЯМР и методом рентгеновской дифракции, а также провести анализ релаксационных переходов в рамках трехфазной модели структуры ПЭ [4, 8, 9].

В данной работе обсуждаются результаты анализа кривых затухания поперечной намагниченности, наблюдаемые в широком интервале температур в ряде образцов ПЭ, различающихся по ММ и степени разветвленности. Так как аналогичные образцы исследовали в НИФХИ им. Л. Я. Карпова методом рентгеновской дифракции [10], оказалось возможным не только проследить влияние молекулярной структуры ПЭ на его фазовую структуру и молекулярную динамику и проверить соответствие данных двух методов, но и затронуть вопрос о корреляции между параметрами структуры и характеристиками релаксационных переходов.

В работе исследовали образцы линейного ПЭ (ЛПЭ) с $M_w=5 \cdot 10^4$ (образец 1), 10^5 (образец 2), $3 \cdot 10^5$ (образец 3), $4,3 \cdot 10^5$ (образец 4), $8 \cdot 10^5$ (образец 5), $3 \cdot 10^6$ (образец 6). Для образцов 1, 3, 4–6 отношение $M_w/M_n=2$ –3, разветвленность 0,5 разветвлений на 1000 атомов углерода. Для образца 2 ПЭ промышленного изготовления марки «Хостален» отношение $M_w/M_n \approx 10$, разветвленность 5 разветвлений на 1000 атомов углерода. Все эти образцы получены в НИФХИ им. Л. Я. Карпова и исследованы методом рентгеновской дифракции в работе [10]. Кроме того, исследовали образец разветвленного ПЭ (РПЭ) марки 16802-070 (ГОСТ 16337-70) (образец 7). Все образцы кристаллизовали из расплава при медленном охлаждении до комнатной температуры и отжигали в течение 5 ч при 125° (ЛПЭ) и 100° (РПЭ). Измерения выполняли на импульсном ЯМР релаксометре, работающем на частоте 21,5 МГц [11], в интервале температур -120 – $+125^\circ$.

Анализ кривых затухания поперечной намагниченности (ЗИН) проводили с помощью выражения, полученного в работе [7], и состоящего из трех членов, соответствующих трем структурным фазам полимера – кристаллической, промежуточной и аморфной

$$A(t) = P_k \frac{\sin bt}{bt} e^{-\frac{a^2 t^2}{2}} + P_n e^{-\sigma_{2n} f(t/\tau_n)} + P_a e^{-\sigma_{2a} f(t/\tau_a)}, \quad (1)$$

где $a^2+b^2/3=\sigma_{2k}$; σ_{2n} , σ_{2a} – вторые моменты линий поглощения; $\tau_{a, n}$ – времена корреляции сегментального движения; P_k , P_n , P_a – относительные интенсивности компонентов сигнала от каждой фазы ПЭ; $f(t/\tau) = e^{-t/\tau} - 1 + \frac{t}{\tau}$ – функция, равная $t^2/2$

при низких температурах ($\tau \gg \sigma_2^{-0.5}$) и $t\tau$ при высоких ($\tau \ll \sigma_2^{-0.5}$).

В результате анализа экспериментальных кривых, проведенного с помощью выражения (1) методом наименьших квадратов на ЭВМ, для каждого образца в указанном интервале температур были определены шесть подгоночных параметров, три из которых P_k , P_n , P_a характеризует фазовую структуру и не зависят от температуры, а три других – σ_{2k} , σ_n , σ_a , или T_{2k} , T_{2n} , T_{2a} – подвижность полимерных цепей в соответствующих фазах.

Фазовая структура. На рис. 1 приведены зависимости параметров P_k , P_n , P_a от ММ. Видно, что интенсивность кристаллической компоненты при росте M_w до $3 \cdot 10^5$ незначительно возрастает, затем резко уменьшается до величины 0,53 при $4,3 \cdot 10^5$ и далее остается постоянной. Интенсивность аморфной компоненты, наоборот, при $M_w=3 \cdot 10^5$ имеет минимальное значение, а при высоких M_w максимальное. Величина P_n не изменяется при росте M_w до $8 \cdot 10^5$, а затем возрастает на $\sim 10\%$. В разветвленном ПЭ величина P_k намного ниже (39%), а P_n намного выше (42%), чем в линейном ПЭ.

На этом же рисунке приведены данные по интенсивностям компонентов сигнала рентгеновской дифракции, полученные для аналогичных образцов ПЭ в работе [10]. Так как в этой работе обнаружена зависимость интенсивностей от температуры, связанная с перераспределением сигнала между кристаллической и промежуточной фазами, мы используем данные, полученные при определенных температурах (105° для линейных образцов ПЭ и 68° для разветвленного образца ПЭ). Из рис. 1 видно, что результаты обоих методов неплохо согласуются друг с другом. Это означает, что оба метода (статический и динамический) несут практически одинаковую информацию о фазовой структуре ПЭ. Следует отметить, что некоторые различия в значениях P , полученных разными методами, могут быть обусловлены тем, что в работе [10] изучали ориентированные образцы, а в данной работе изотропные.

Таким образом, обоими методами установлено, что фазовая структура ПЭ может быть хорошо описана в рамках трехфазной модели и зависит

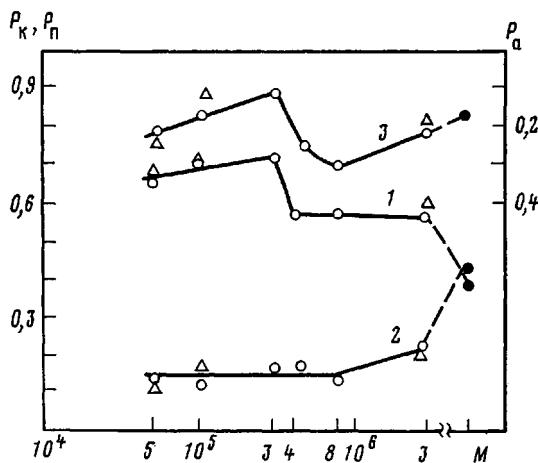


Рис. 1. Зависимости относительных интенсивностей компонент кривой ЗПН (P_K) (1), P_π (2), P_a (3)) от молекулярной массы ЛПЭ (светлые точки) и РПЭ (темные точки); треугольники соответствуют данным работы [10]

от молекулярной структуры (ММ и разветвленности), что дает возможность соответствующим образом регулировать ее и приготовлять образцы с различной фазовой структурой.

Молекулярное движение. Для упрощения анализа данных с точки зрения молекулярного движения, примем, как и в работе [9], за α релаксационный переход той или иной некристаллической фазы — процесс, связанный с развитием в ней жидкоподобных движений, которые могут быть обнаружены по изменению формы соответствующего компонента сигнала от гауссовой до экспоненциальной. Начало уменьшения величины второго момента, не сопровождающееся изменением формы сигнала, связано с β -релаксационным процессом, обусловленным развитием локальных, анизотропных движений участков основной цепи данной фазы.

На рис. 2 приведены температурные зависимости вторых моментов каждой фазы при температурах ниже соответствующих α -переходов, а на рис. 3 — температурные зависимости времен спин-спиновой релаксации аморфной и промежуточной фаз для температур выше температур α -переходов во всех исследованных образцах ПЭ. На рис. 2 эти температуры обозначены стрелками.

Из рис. 2 видно, что температурные зависимости вторых моментов кристаллической и аморфной фаз σ_{2k} и σ_{2a} и соответственно температуры β -переходов в них T_{β}^k и T_{β}^a для образцов ЛПЭ приблизительно одинаковы. В промежуточной же фазе температура β -перехода T_{β} и ход температурной зависимости при высоких температурах $>T_{\beta}^a$ меняются от образца к образцу. Следует отметить, что в аморфной фазе величина второго момента при высоких температурах выходит на плато со значением $\sim 5 \text{ Э}^2$, а в промежуточной и кристаллической фазах уменьшение вторых моментов происходит до $10-12 \text{ Э}^2$, а затем прерывается началом более общего α -процесса.

Температурные зависимости вторых моментов для каждой из фаз РПЭ аналогичны соответствующим зависимостям, наблюдаемым для ЛПЭ, но сдвинуты в область низких температур.

Температурные зависимости времен релаксаций T_{2a} и T_{2n} , приведенные на рис. 3, хорошо описываются прямыми линиями в аррениусовых координатах, хотя в образцах 2–5 обнаруживается перегиб, указывающий на резкое изменение наклона этой зависимости. Из температурных зависимостей времен релаксаций определены кажущиеся энергии активации (E_a и E_n), причем для каждого из образцов 2–5 получены значения E_a (E'_a и E''_a), соответствующие низкотемпературным участкам зависимостей $T_2(1/T)$ соответственно. Кроме того, определены температуры перегиба (T^*) этих зависимостей.

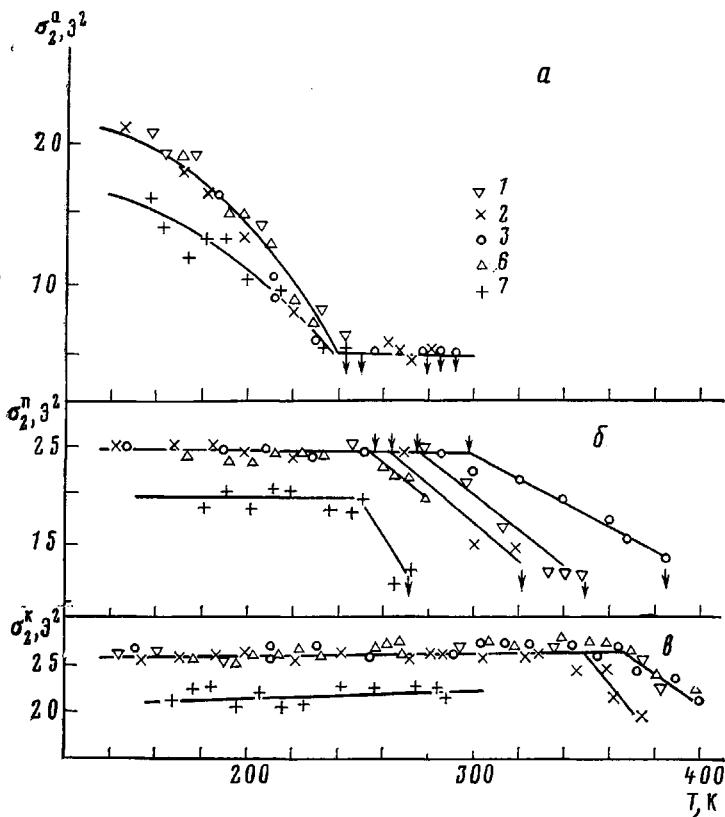


Рис. 2. Температурные зависимости вторых моментов аморфной σ_2^a (а), промежуточной σ_2^n (б) и кристаллической фаз ПЭ σ_2^k (в). Номера криевых соответствуют номерам образцов в таблице

Следуя формализму, развитому в работах [8, 12, 13], из отношения кажущейся энергии активации к истинной E^0 определены параметры ширины спектра времен корреляции по формуле $\delta = 2E/E^0 + E$. При этом допускается, что спектр времен корреляции определяется функцией Фуосса — Кирквуда [14], а истинное значение E^0 для α -переходов в аморфных и промежуточных фазах всех полимеров одинаково и составляет ~ 50 ккал/моль [8].

Величины энергий активации, температуры α - и β -переходов, параметры ширины спектров времен корреляции, определенные для семи образцов ПЭ, приведены в таблице совместно с некоторыми данными по структуре, полученными методом рентгеновской дифракции в работе [10].

Отметим основные особенности полученных данных.

Температуры β -переходов в кристаллической и аморфной фазах не зависят, а в промежуточной фазе сильно зависят от M_w .

В образцах со средними ММ наблюдаются перегибы на кривых температурных зависимостей T_2 ; при этом температуры перегибов совпадают с температурой β -перехода в кристаллической фазе.

Величины T_{α}^a , T_{α}^n и E_n достигают максимальных значений в области средних ($3 \cdot 10^5$) ММ, а величины T_{β}^a , T_{β}^k и E_a независимы от M_w .

Сравнение структурных и динамических параметров. Воспользовавшись тем, что в нашем распоряжении имеются результаты экспериментов, проведенных двумя методами на одних и тех же образцах, попытаемся установить некоторые связи между двумя сторонами структуры ПЭ — статической и динамической. При этом ограничимся рассмотрением наиболее очевидных корреляций между параметрами структуры и молекулярного движения. Из сравнения данных двух методов, приведенных в таблице и рисунках, можно сделать следующие выводы.

1. Температура β -переходов некристаллических фаз коррелирует с их плотностью, определенной рентгеновским методом ($2\theta_{\max}$), величина T_{β}^a ,

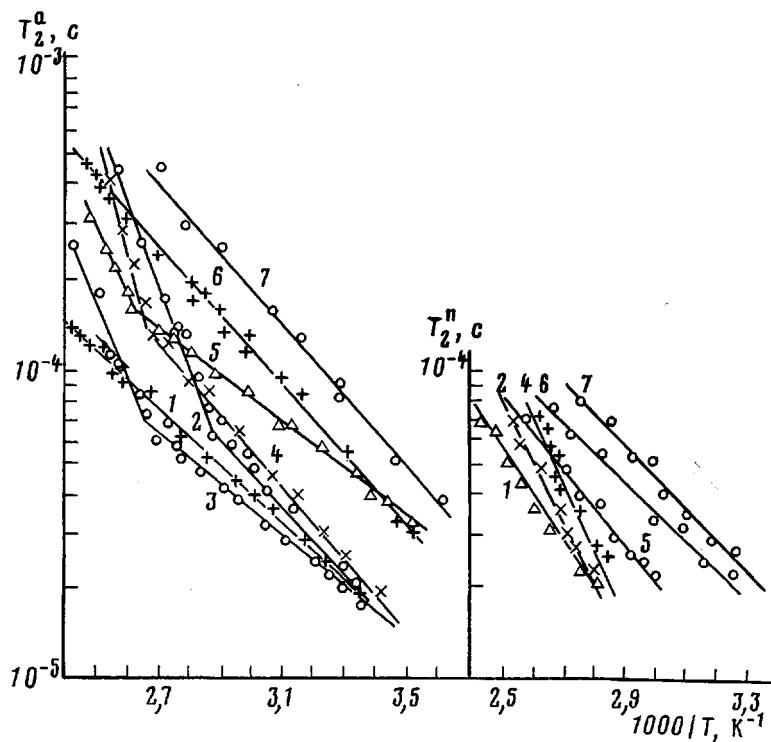


Рис. 3. Температурные зависимости времен спин-спиновой релаксации аморфной T_2^a (а) и промежуточной T_2^n (б) фаз ПЭ. Обозначения крикых соответствуют номерам образцов в таблице

как и рентгеновская плотность, не зависит от M_w , а величина T_b^n и $2\theta_{\max n}$ связаны друг с другом линейной зависимостью (рис. 4).

2. Температуры α -переходов аморфной и промежуточной фаз не коррелируют с их плотностью, а коррелируют с их содержанием, т. е. с фазовой структурой. Причем оказалось, что эти температуры связаны линейной зависимостью с интенсивностью кристаллической фазы и не коррелируют с суммарной интенсивностью кристаллической и промежуточной фаз. Экстраполяция обеих линейных зависимостей $T_\alpha^{a,n}(P_k)$ к нулевой степени кристалличности приводит к температуре $\sim -90 - -100^\circ$. По физическому смыслу такой экстраполяции эта температура может быть принята за T_c гипотетического аморфного ПЭ (рис. 5). Этот вывод подтверждается аналогичной зависимостью, обнаруженной нами при изучении различных образцов ПЭТФ [15]. Из рис. 5, б видно, что зависимость T_α^a от P_k в случае ПЭТФ хорошо аппроксимируется прямой, которая при $P_k=0$ показывает температуру, близкую к T_c чисто аморфного ПЭТФ (360 К).

3. Экстремальное поведение температурных зависимостей времен релаксации (наличие перегиба у образцов со средней ММ) и некоторых их параметров ($E_n, T^{a,n}$) коррелирует с экстремальными зависимостями от ММ таких структурных параметров, как температурные изменения рентгеновской плотности и относительной разориентации цепей промежуточной фазы. Хотя в работах [6, 10] была предложена модель структуры ПЭ, которая неплохо объясняет экстремальное поведение структурных параметров, мы считаем, что в настоящее время нет достаточных оснований для проведения корректного описания установленных выше связей между статистическими и динамическими аспектами структуры в рамках молекулярной модели. Равенство между температурами T_b^n и T^* можно объяснить тем, что локальные движения, развивающиеся при данной температуре в кристаллической фазе, снимают ограничения в подвижности некоторых цепей аморфной фазы (например, проходных молекул или свободных концов), что в свою очередь приводит к сужению спектра времен корреляции сегментального движения ($\delta'' \rightarrow \delta'$) и, как следствие, к уве-

Параметры релаксационных переходов и параметры структуры, заимствованные из работы [10]

Образец, №	<i>M</i>	<i>T_α^a</i>	<i>T_α^{II}</i>	<i>T_β^a</i>	<i>T_β^{II}</i>	<i>T_β^K</i>	<i>T *</i>	<i>E_a'(δ')</i>	<i>E_a''(δ'')</i>	<i>E_H(δ)</i>	<i>Δ(2θ_{cp})^{II}</i>	<i>Δχ</i>	<i>(2θ_{cp})^{II}</i>
1	$5 \cdot 10^4$	283	330	170	283	373	—	4,3(0,16)	—	6,4(0,23)	0,7	13	21,2
2	10^5	288	339	170	275	353	349	4,9(0,17)	13(0,41)	9,0(0,30)	1,1	18	21,1
3	$3 \cdot 10^5$	293	393	170	301	371	373	3,6(0,13)	12(0,39)	—	—	—	—
4	$4 \cdot 10^5$	290	330	—	—	—	376	5,5(0,19)	17(0,50)	8,5(0,29)	—	—	—
5	$8 \cdot 10^5$	258	317	—	—	—	380	3,5(0,13)	—	5,7(0,21)	—	—	—
6	$3 \cdot 10^6$	256	284	170	263	373	—	5,1(0,20)	—	5,5(0,20)	0,7	0	20,8
7	$5 \cdot 10^4$	250	270	150	—	—	—	5,3(0,20)	—	4,4(0,16)	0,9	0	—

Примечание. $Δ(2θ_{cp})^{II}$ и $Δχ$ — разности значений рентгеновской плотности и угла разориентации цепей промежуточной фазы относительно ориентации кристаллитов, измеренных при 378 и 288 К для ЛПЭ и 341 и 288 К для образца 7. Температуры переходов выражены в градусах Кельвина, энергии активации — в ккал/моль.

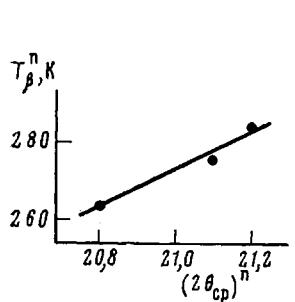


Рис. 4

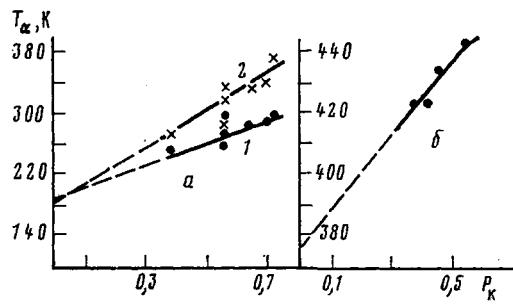


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость температуры β -перехода T_{β}^n от плотности, определенной рентгенофотографическим методом для промежуточной фазы ПЭ

Рис. 5. Зависимости температур α -переходов в аморфной T_{α}^a (1) и промежуточной T_{α}^n (2) фазах ПЭ (а) и в аморфной фазе ПЭТФ (б) от относительной интенсивности компонента кривой ЗПН, отнесенного к кристаллической фазе P_k полимера.

личению кажущейся энергии активации этого движения. Наличие приблизительного равенства температур T_{α}^a и T_{β}^n свидетельствует о взаимосвязи локальных движений в промежуточной и крупномасштабных движениях в аморфных фазах.

Авторы благодарят Ю. К. Овчинникова за полезное обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bergmann K., Nawotki K. Kolloid Z. und Z. für Polymer, 1972, B. 250, № 11-12, S. 1094; Bergmann K. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1978, v. 16, № 9, p. 1611.
2. Fujimoto K., Nishi T., Kado R. Polymer J., 1972, v. 3, № 4, p. 448; Kitamaru R., Horii F., Hyon H. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 4, p. 821.
3. Федотов В. Д., Овчинников Ю. К., Абдрашитова Н. А., Кузьмин Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 327.
4. Fedotov V. D., Ebert A., Schneider H. Phys. Stat. Solidi. A, 1981, v. 63, № 1, p. 209.
5. Fedotov V. D., Abdrashitova N. A. In: Proc. of the XX Congress AMPERE. Berlin: Springer-Verlag, 1979, p. 118.
6. Овчинников Ю. К., Кузьмин Н. Н., Маркова Г. С., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 22, № 8, с. 1742.
7. Федотов В. Д., Абдрашитова Н. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 624.
8. Федотов В. Д., Абдрашитова Н. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 12, с. 2811; Федотов В. Д., Абдрашитова Н. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 10, с. 2275.
9. Fedotov V. D., Abdrashitova N. A. In: Proc. Prague Meeting on Macromolecules. Prague: Institute of Macromolecular Chemistry, 1981, p. 61.
10. Кузьмин Н. Н., Овчинников Ю. К., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1372.
11. Темников А. Н., Федотов В. Д. Приборы и техника эксперимента, 1980, № 5, с. 151.
12. Чернов В. М., Федотов В. Д. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 931.
13. Федотов В. Д. В кн.: Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, с. 38.
14. Fuoss R. M., Kirkwood J. G. J. Amer. Chem. Soc., 1941, v. 63, № 2, p. 385.
15. Федотов В. Д., Кадиевский Г. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1565.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
1.VI.1983

STUDY OF MOLECULAR MOTION AND STRUCTURE IN SOLID POLYETHYLENE OF VARIOUS MOLECULAR MASS BY NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION METHOD

Fedotov V. D., Abdrashitova N. A.

Summary

Three-component analysis of decays of cross-wise magnetization in seven samples of linear PE has been performed in the wide range of temperatures. As a result of this analysis the data about relative intensities of components of decays of cross-wise magnetization, about times of spin-spin relaxation T_2 and second moments σ_2 of signals of each phase were obtained. From temperature dependences of T_2 and σ_2 the temperatures of α - and β -transitions of intermediate and amorphous phases and effective activation energies corresponding to these transitions were determined. The parameters of the phase structure obtained by this way were compared with parameters of the structure obtained from analysis of the data of X-ray diffraction of analogous samples.