

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ АМОРФНЫХ  
ОБЛАСТЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА С РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ  
МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЗОНДА

Коварский А. Л., Маркарян Р. Е., Константинопольская М. Б.,  
Чвалун С. Н., Зубов Ю. А.

Молекулярная подвижность аморфных областей является важнейшей характеристикой кристаллических полимеров. Она определяет вязкоупругие свойства, проницаемость, реакционную способность. Кинетика процессов окрашивания, пластификации, старения и стабилизации также зависит от молекулярной динамики аморфных прослоек [1].

Цель настоящей работы — сравнительный анализ молекулярной подвижности аморфных областей ПЭ с различной структурой. В работе использовали метод спинового зонда, позволяющий оценивать интенсивность молекулярного движения по частотам вращения введенных в полимер параметрических частиц — стабильных нитроксильных радикалов. Времена корреляции вращательного движения зондов определяли по спектрам ЭПР [2].

Исследовали 6 типов образцов ПЭ со следующими характеристиками: 1) ПЭНП с плотностью 0,92 г/см<sup>3</sup> и степенью кристалличности 65%; 2) ПЭВП с малой степенью разветвления (<5 групп CH<sub>3</sub> на 1000 атомов углерода), средневязкостной  $M=3 \cdot 10^5$ , с узким ММР ( $M_w/M_n=3-3,5$ ), плотностью 0,945 г/см<sup>3</sup> и степенью кристалличности 56%; 3) ПЭВП с  $M=7 \cdot 10^6$ , плотностью 0,932 г/см<sup>3</sup> и степенью кристалличности 45%; 4) ПЭВП со степенью вытяжки 1500 и 2400%. Плотность ориентированного ПЭВП составляет 0,962 (1500%) и 0,968 (2400%) г/см<sup>3</sup>. Продольные размеры кристаллитов 22 нм, поперечные — 16 нм; 5) ПЭВП, кристаллиты которого образованы выпрямленными цепями (КВЦ) (получен отжигом образца 4 с  $\lambda=1500\%$  под давлением 700 МПа и температуре 538 К в течение 2 ч. Плотность КВЦ составляла 0,996 г/см<sup>3</sup>, степень кристалличности 97%, продольные размеры кристаллитов >1000 нм [3]. 6) ПЭВП в виде матов монокристаллов, полученных из раствора ПЭВП в тетрахлорэтилене при 351 К [4], степень кристалличности 80%.

Спиновой зонд — 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил вводили в образцы из 0,1%-ного раствора в кисилоле. Растворитель удаляли в вакууме при 353 К. Высушивание вели до полного прекращения изменений в спектре ЭПР спиновых зондов. Спектры ЭПР записывали в интервале температур 243–383 К; точность терmostатирования ±0,5%.

Спектры ЭПР зонда во всех образцах ПЭ представляют собой хорошо разрешенный триплет без признаков суперпозиции линий, характерной для гетерогенной системы [2, 5] (рис. 1). Известно, что в кристаллических полимерах зонды локализуются в аморфных областях. Сопоставление полученных спектров с теоретическими, представленными в работе [5], позволяет сделать вывод о том, что соотношение времен корреляции радикалов, локализованных в отличающихся по подвижности участках аморфной фазы, не превышает пяти. Если бы распределения по временам корреляции были более широкими, в спектре ЭПР наблюдалась бы суперпозиция узких и широких линий. Анализ ширин распределения по временам корреляции вращательного движения зондов имеет важное значение, поскольку дает информацию о структурной и динамической неоднородности аморфных прослоек. Спектры ЭПР, полученные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что ширина спектра частот сегментальных движений в аморфной фазе ПЭ с различной структурой и ориентацией менее одного порядка. Отметим, что при одинаковых условиях введения и сушки количество частиц, сорбированных образцами КВЦ, оказывается в ~20–30 раз меньше, чем в исходном неориентированном полимере (рис. 1). Эта величина согласуется с соотношением долей аморфных областей в этих образцах.

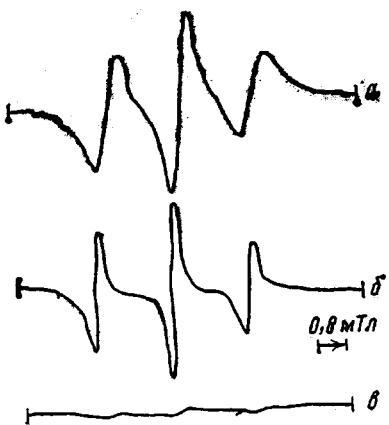


Рис. 1

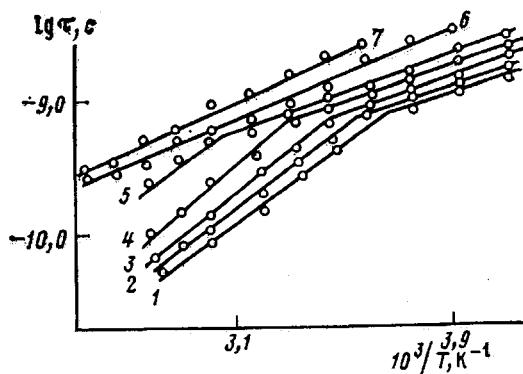


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов-зондов при 297 К в КВЦ (а, в) и в неориентированном ПЭВП (б). Спектры б и в сняты при одном усиливии

Рис. 2. Зависимость  $\lg \tau$  от  $1/T$  для вращения зонда в ПЭНП (1), ПЭВП с  $M=7 \cdot 10^6$  (2), ПЭВП с  $M=3 \cdot 10^5$  (3), в КВЦ (4), в ПЭВП в виде матов (5) и в ПЭВП с  $\lambda=1500$  (6) и 2400% (7)

Температурные зависимости времен корреляции вращения зондов в полимере в координатах уравнения Аррениуса представлены на рис. 2. Для всех образцов, за исключением ПЭ с высокими степенями вытяжки, температурные зависимости состоят из двух участков с различным углом наклона. Причины, объясняющие перегибы, подробно обсуждаются в работе [2]. Важно отметить, что эти перегибы наблюдаются, как правило, вблизи температуры стеклования полимерных систем. Например, температура перегиба  $T_g$  для ПЭНП равна  $273 \pm 7$  К, что согласуется с величиной  $T_c$  по данным метода механической релаксации и ДСК [6, 7]. Значения  $T_g$ ,  $\tau$  при 297 К, энергий активации и предэкспоненциальных множителей в обоих температурных интервалах представлены в таблице. Эти данные показывают, что молекулярная подвижность уменьшается, а температура стеклования возрастает в ряду ПЭНП, ПЭВП с  $M=7 \cdot 10^6$ , ПЭВП с  $M=3 \cdot 10^5$ , КВЦ, маты монокристаллического ПЭ, ориентированный ПЭВП с  $\lambda=1500$  и 2400%.

Ранее было показано [8, 9], что при увеличении степени кристалличности и плотности полимеров молекулярная подвижность в аморфных областях уменьшается, поскольку кристаллиты играют роль узлов молекулярной сетки. Для образцов, исследованных в настоящей работе, эта закономерность нарушается. Так, в высокоориентированных полимерах молекулярная подвижность в 2–3 раза ниже, чем в КВЦ, полученному также из ориентированного полимера, но обладающем значительно более высокой плотностью и кристалличностью. Очевидно, что в процессе отжига под высоким давлением наряду с образованием больших кристаллитов происходит релаксация напряженных цепей, их разуплотнение и увеличение подвижности в аморфных областях. Эти результаты согласуются с данными, полученными методом ДСК [10]. По молекулярной подвижности аморфные области в матах занимают промежуточное положение. Существенно более высокой подвижностью обладают неориентированные образцы ПЭНП и ПЭВП. Полученные результаты показывают, что молекулярная подвижность в ПЭВП с высокой ММ ( $7 \cdot 10^6$ ) больше, чем в ПЭВП с  $M=3 \cdot 10^5$ . Указанные различия обусловлены, по-видимому, разницей в степени кристалличности образцов.

Эффективные энергии активации вращения зондов мало отличаются для разных образцов и составляют 28–34 кДж/моль выше  $T_c$  и 12–

**Аррениусовские параметры вращательного движения зонда в ПЭ различной структуры**

Образец	$T_{\text{пл}} \pm 7, \text{ К}$	$\tau \cdot 10^{10}, (297 \text{ К})$	$E \pm 4, \text{ кДж/моль}$	$-\lg \tau_0, \text{ с}$	$E \pm 4, \text{ кДж/моль}$	$-\lg \tau_0, \text{ с}$
			при $T > T_{\text{пл}}$	при $T < T_{\text{пл}}$		
ПЭНП	273	3,0	28	14,5	12	11,4
ПЭВП с $M=7 \cdot 10^6$	281	4,0	28	14,3	13	11,5
ПЭВМ с $M=3 \cdot 10^5$	290	5,4	31	14,7	13	11,5
КВЦ	303	7,9	34	15,0	12	11,3
ПЭВП в виде матов	328	9,1	28	13,7	14	11,4
Ориентированный ПЭВП с $\lambda=1500\%$	-	11,5	-	-	15	11,6
Ориентированный ПЭВП с $\lambda=2400\%$	-	15,8	-	-	18	12,0

18 кДж/моль ниже  $T_c$ . Интересно отметить, что перегибы на аррениусовых кривых наблюдаются при близких значениях  $\tau$ , т. е. регистрируемые переходы в различных по структуре образцах осуществляются при одной и той же интенсивности молекулярных движений. Отметим также, что разность энергий активации вращения зондов при температуре выше и ниже точки перегиба мало различается для разных образцов и составляет  $18 \pm 4$  кДж/моль. Отсутствие перегиба на температурной зависимости для ориентированных образцов означает, что размораживание сегментальных движений в этих полимерах не происходит до температур, близких к  $T_{\text{пл}}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982, с. 359.
2. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
3. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Константинопольская М. Б., Сухов Ф. Ф., Словохотова Н. А., Бакеев Н. Ф., Крюков А. В., Сокольский В. А., Белов Г. П. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 9, с. 2090.
4. Константинопольская М. Б., Чвалун С. Н., Селихова В. Н., Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 7, с. 538.
5. Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса спиновых меток и зондов. М.: Наука, 1977, с. 160.
6. Popli R. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1984, v. 22, № 3, p. 407.
7. Берштейн В. А. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 4, с. 771.
8. Коварский А. Л., Вассерман А. М., Бучаченко А. Л. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 2, с. 211.
9. Вассерман А. М., Барашкова И. И. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 820.
10. Чвалун С. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: МФТИ, 1981, с. 68.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
1.X.1985

УДК 541.64:539.2

#### СТРУКТУРА ОРИЕНТАЦИОННО ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Корчагин А. Г., Мартынов М. А., Артемьев В. А.,  
Мясников Г. Д.

Физической основой получения ориентированных структур гибкоцепного полимера является принципиальная возможность искусственного повышения жесткости макромолекул под действием механического напря-