

В. А. АУЛОВ, Ю. А. ЗУБОВ, Г. И. МУХАМЕДОВ,
Н. Ф. БАКЕЕВ, Ф. Ф. СУХОВ, Н. А. СЛОВОХОТОВА

ТОНКАЯ СТРУКТУРА И ПРИРОДА β -РЕЛАКСАЦИОННОГО ПЕРЕХОДА В ЛИНЕЙНОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 9 I 1975)

Известно, что кристаллизующиеся полимеры почти всегда являются частично кристаллическими. Полимер состоит из кристаллитов и аморфных прослоек. Последние содержат регулярные складки молекулярных цепей, свободные петли, напряженные и ненапряженные проходные молекулы, связывающие кристаллиты, и свободные концы макромолекул («реснички»). Все перечисленные молекулярные единицы обладают различной подвижностью. Можно предположить, что при разогревании полимера в первую очередь будет размораживаться подвижность «ресничек» и свободных петель, а затем напряженных проходных молекул. С другой стороны, также известно ⁽¹⁾, что форма кривой радиотермолюминесценции (р.т.л.) * очень чувствительна к изменению характера размораживания молекулярной подвижности при разогревании полимера. Кроме того, высокая точность определения положения отдельных релаксационных переходов методом р.т.л. ⁽²⁾ позволяет в некоторых случаях ⁽³⁾ разделить близко расположенные максимумы в низкотемпературной области. Можно ожидать, что такое разделение осуществимо и в интервале β -релаксационного перехода.

В настоящей работе предпринята попытка отнесения различных максимумов на кривой р.т.л. линейного полиэтилена (ПЭ) в интервале β -перехода к размораживанию подвижности отдельных участков молекулярных цепей в аморфных областях полимера. Такой подход, т. е. отнесение максимумов на кривой р.т.л. к размораживанию подвижности отдельных молекул (или даже участков молекул), нам кажется правомерным по следующей причине. Как известно, акту испускания светового кванта в явлении р.т.л. должна предшествовать стадия диффузии зарядов и их рекомбинации. Диффузия зарядов, стабилизированных на макромолекулах, может осуществляться или благодаря перемещению их вдоль молекулярной цепи, или в результате перескока заряда на соседнюю молекулу. В работе ⁽⁵⁾ показано, что энергия активации первого процесса примерно на порядок меньше, чем второго, следовательно, есть все основания считать, что заряды при разогревании облученного ПЭ перемещаются преимущественно по молекулярным цепям. В таком случае подвижность заряда будет определяться движениями именно той молекулы, на которой он стабилизирован. В работе использован ПЭ с молекулярным весом 220000 и со степенью разветвленности 0,5 CH_3 -групп на 1000 атомов углерода.

Кривая р.т.л. пленки линейного ПЭ, полученной кристаллизацией из расплава при медленном охлаждении (приблизительно 1° в минуту) имеет интенсивный максимум ($230 \pm 5^\circ \text{K}$) в интервале β -перехода (рис. 1, 1). Вытяжка исходного образца приводит к уменьшению интенсивности этого максимума и его смещению в сторону высоких температур (рис. 1, 2). Одновременно появляется (и выделяется в самостоятельный) максимум при

* Напомним, что как положение, так и энергия активации максимумов р.т.л., как правило, совпадают с соответствующими характеристиками релаксационных переходов в полимерах ^(3, 4).

200° К. В итоге кривая р.т.л. вытянутых пленок линейного ПЭ имеет два максимума в интервале β -перехода: β_2 -максимум приблизительно при 200° К и β_1 -максимум при 250–260° К.

Такие изменения кривой р.т.л. при вытяжке линейного ПЭ действительно свидетельствуют о наличии двух релаксационных переходов в интервале стеклования ПЭ, один из которых смещается в сторону высоких температур по мере увеличения степени вытяжки. На положение низкотемпературного перехода вытяжка не оказывает такого сильного влияния. Предполагая, что отдельные максимумы на кривой р.т.л. могут быть обусловлены

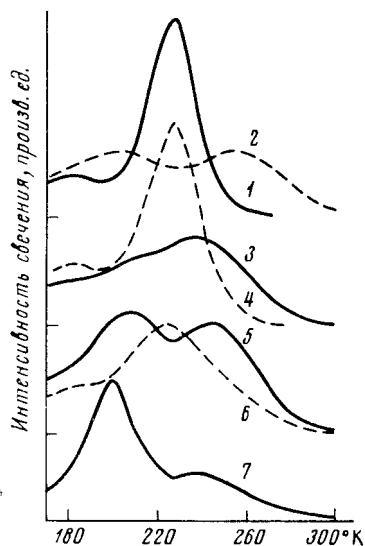


Рис. 1

Рис. 1. Кривые р.т.л. линейного ПЭ: 1 — исходный образец, 2 — вытяжка до 1700% при 95° на воздухе, 3, 4 — отжиг вытянутого ПЭ в свободном состоянии при 136 и 138° соответственно, 5, 6 — отжиг вытянутого ПЭ в изометрических условиях при 138 и 141° соответственно, 7 — отжиг вытянутого ПЭ в течение 2 час. при 262° С и давлении в 7 кбар. Доза 0,1 Мрад, скорость разогрева 15 град/мин

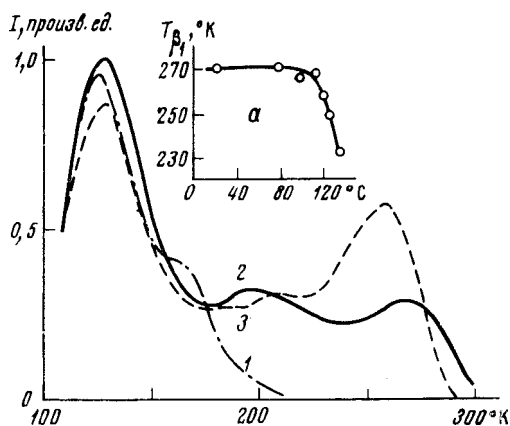


Рис. 2

Рис. 2. Влияние пластической деформации кристаллитов на форму кривой р.т.л. линейного ПЭ: 1 — исходная таблетка, 2, 3 — деформация при 20 и 120° С соответственно и давлении в 3,8 кбар. а — зависимость положения высокотемпературного максимума от температуры деформации. Доза 0,1 Мрад, скорость разогрева 15 град/мин

размораживанием подвижности отдельных участков макромолекул, мы связываем высокотемпературный переход с наличием проходных молекул в полимере, которые при вытяжке выпрямляются, подвижность их затормаживается, что и приводит к смещению перехода в сторону высоких температур. Низкотемпературный переход обусловлен, по-видимому, размораживанием подвижности «ресничек», свободных петель, а также макромолекул, не включенных в кристаллиты. Ясно, что на их подвижности ориентация скажется в меньшей степени по сравнению с проходными молекулами. Некоторое увеличение интенсивности низкотемпературного максимума при вытяжке связано, по-видимому, с образованием новых «ресничек» в результате разрывов наиболее напряженных проходных молекул уже при небольших степенях вытяжки⁽⁶⁾. Свободные петли, появляющиеся при перестройке надмолекулярной структуры образца также, по-видимому, дают вклад в этот максимум.

Как известно⁽⁷⁾, отжиг вытянутого ПЭ в свободном состоянии вблизи температуры плавления приводит к восстановлению исходной ламелярной структуры образца. При этом следовало ожидать соответствующих изменений формы кривой р.т.л. Действительно, отжиг в свободном состоянии при

120–136°С приводит к частичному восстановлению исходных размеров образца. Высокотемпературный максимум при этом смещается в сторону низких температур (рис. 1, 3). В результате выдерживания при 138°С в свободном состоянии образец полностью восстанавливает свои исходные размеры. В соответствии с этим восстанавливается и исходная форма кривой р.т.л. образца (рис. 1, 4). При отжиге вытянутого образца в изометрических условиях смещение максимума в сторону низких температур происходит с меньшей скоростью (рис. 1, 5). Более того, исходная форма кривой р.т.л. не восстанавливается (рис. 1, 6) даже после отжига при 141°С

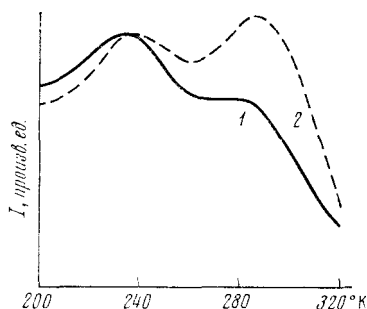


Рис. 3. Влияние упругой деформации (2,5% в токе азота при комнатной температуре) на форму кривой р.т.л. вытянутого при 90°С ПЭ (Марлекс-50): 1 — образец охлажден в деформированном состоянии, 2 — образец охлажден через 10 мин. после снятия деформирующей нагрузки; кривые р.т.л. нормированы по интенсивности низкотемпературного максимума. Доза 0,7 Мрад, скорость разогрева 20 град/мин

(образец при этом еще не плавится). Увеличение β_2 -максимума на кривых р.т.л. образцов, отожженных при 138–140°С (рис. 1, 5), свидетельствует о протекании рекристаллизационных процессов во время отжига, в результате которых и появляются дополнительные «реснички» и свободные петли. Наконец, отжиг ориентированного образца при высоких температурах и давлениях приводит к образованию кристаллитов с выпрямленными цепями⁽⁸⁾. Неупорядоченные области этих образцов состоят, по-видимому, в основном из концов цепей и свободных петель. В соответствии с этим на кривой р.т.л. такого образца наиболее интенсивен β_2 -максимум (рис. 1, 7). Плечо при 240°К свидетельствует о том, что некоторая часть проходных молекул в напряженном состоянии сохранилась.

Можно было ожидать образования предельно выпрямленных проходных молекул при пластической деформации кристаллитов. Действительно, основное сжатие таблетки кристаллитов ПЭ приводит к их пластической деформации (размеры кристаллитов, рассчитанные по изменению полуширины рефлекса 110, уменьшаются при этом с 265 до 185 Å). Ясно, что образующиеся проходные молекулы предельно выпрямлены и часть из них разрывается. Все эти процессы находят свое отражение на кривой р.т.л. (рис. 2). Свечение исходной таблетки прекращается практически к 200°К (рис. 2, 1) — очень мало проходных молекул. Кривая р.т.л. образцов с деформированными кристаллитами имеет совершенно отчетливые максимумы при 200 и 270°К (рис. 2, 2). Положение последнего зависит от температуры деформации — с увеличением температуры максимум смещается в сторону низких температур (рис. 2, 3, 2а). Из рис. 2а видно, что смещение начинается только при температурах, когда в образце начинают идти с заметной скоростью рекристаллизационные процессы.

Наконец, интересно было проверить поведение кривой р.т.д. при упругой деформации вытянутых пленок полимера. Соответствующие данные приведены на рис. 3. Упругая деформация сказывается на подвижности проходных молекул в первую очередь тех, которые уже выпрямлены. В соответствии с этим интенсивность высокотемпературного максимума уменьшается при упругой деформации — происходит «вымораживание» подвижности предельно выпрямленных проходных молекул (материал стеклется под действием приложенного напряжения). Снятие деформирующей нагрузки приводит к восстановлению интенсивности высокотемпературного

максимума. Аналогичные результаты были получены ранее методом я.м.р. ⁽⁹⁾.

Таким образом, все полученные данные подтверждают предположение о том, что в интервале стеклования ПЭ расположены два релаксационных перехода ⁽¹⁴⁾. Как показано в настоящей работе, положение одного из них очень чувствительно к деформации образца — с увеличением последней он смещается в сторону высоких температур. Такое поведение максимума р.т.л. подтверждает отнесение высокотемпературного перехода к размораживанию сегментальной подвижности проходных молекул, а низкотемпературного — «респи́чек» и свободных петель.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
26 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, ДАН, т. 134, № 1, 134 (1960). ² В. Г. Никольский, Н. А. Миронов, Зав. лаб., № 10, 1272 (1973). ³ В. А. Аулов, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова, Высокомолек. соед., т. 15Б, № 8, 615 (1973). ⁴ В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Высокомолек. соед., т. 4, № 6, 922 (1962). ⁵ Е. Л. Франкевич, Б. С. Яковлев, Элементарные процессы химии высоких энергий, М., 1965, стр. 167. ⁶ A. Peterlin, J. Macromolec. Sci., v. B6, № 4, 583 (1972). ⁷ G. Meinel, A. Peterlin, J. Polym. Sci., v. B5, № 8, 613 (1967). ⁸ Ю. А. Зубов, В. П. Селихова и др., Высокомолек. соед., т. 15А, № 9, 2090 (1972). ⁹ С. Н. Журков, Е. А. Егоров, ДАН, т. 152, № 5, 1155 (1963). ¹⁰ R. F. Boyer, Macromolecules, v. 6, 288 (1973).