

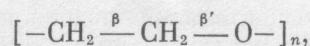
УДК 541.64:539.199

© 1990 г. Г. М. Бартенев, В. И. Дакин, М. В. Лазаренко,
Н. А. Свентицкий

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

Методами механической и структурной релаксации в высокомолекулярном ПЭО наблюдали 12 дискретных релаксационных процессов, соответствующих числу прогнозируемых релаксационных переходов, исходя из строения полимерной цепи ПЭО и сферолитной структуры кристаллического полимера (в интервале от -200° до температуры плавления 67°). Метиленовая группа CH_2 ответственна за четыре релаксационных β -перехода, аналогичных переходам, наблюдавшимся у ПЭ. Шарнирный кислород в цепях ПЭО ответствен за четыре релаксационных перехода β' -группы и π -переход, обязанный распаду диполь-дипольных узлов молекулярной сетки. Как и в других кристаллических полимерах со сферолитной структурой, наблюдается три α -перехода, связанных с сегментальной подвижностью в межлучевой аморфной фазе, в межфазных слоях и в аморфных участках лучей сферолитов.

Аморфно-кристаллический полимер ПЭО, несмотря на простое строение полимерной цепи,



характеризуется мультиплетными релаксационными свойствами, наблюдаемыми в твердом состоянии начиная от низких температур и вплоть до температуры плавления $T_{\text{пл}}$ [1-3]. Это объясняется прежде всего тем, что структура кристаллических полимеров и, следовательно, их молекулярная подвижность имеют сложный характер. Поэтому при выяснении как всех возможных релаксационных переходов в ПЭО, так и их природы возникают трудности. В результате до сих пор нет четкого представления о релаксационных переходах этого полимера.

В данной работе методами релаксационной спектроскопии получены непрерывные и дискретные спектры времен релаксации высокомолекулярных ПЭО с ММ $M_w=1,6 \cdot 10^6$ и $6,3 \cdot 10^6$ и степенью кристалличности 60 и 67% соответственно.

Релаксационные свойства изучали в широком интервале температур от -200° до температуры плавления $T_{\text{пл}}=67^{\circ}$, методами механической и структурной релаксации. Спектры внутреннего трения получали методом свободных затухающих колебаний на двух релаксометрах — горизонтальном и вертикальном, а также методом вынужденных колебаний на крутильном релаксометре. Температурная зависимость теплоемкости C_p как характеристика структурной релаксации получена на калориметре при скорости нагревания ПЭО 2 К/мин. Ошибки измерений соответствуют примерно размерам отдельных экспериментальных точек на графиках.

Выясним вначале возможные формы молекулярной подвижности и соответствующие им релаксационные переходы в ПЭО, исходя из строения полимерной цепи ПЭО и структуры линейного аморфно-кристаллического полимера. Структуру таких полимеров рассматривали раньше на примере ПЭ и ПП [4, 5].

Из двух возможных типов мелкомасштабных релаксационных переходов γ и β в ПЭО возможны только β -переходы, так как боковые привески

в полимерных цепях отсутствуют. В цепях ПЭО имеется группа CH_2 , колебательно-вращательные движения которой вокруг оси цепи являются причиной появления β -релаксационного перехода, наблюдаемого во многих полимерах [3]. Колебательно-вращательные движения шарнирного кислорода должны приводить к другому аналогичному переходу β' . При этом следует учитывать то важное обстоятельство, что вращательное движение метиленовых групп и шарнирного кислорода будет различно в разных структурных составляющих полимера.

Типичная структура аморфно-кристаллических неориентированных полимеров — сферолитная с основной межлучевой аморфной фазой, межфазным слоем, внутрилучевой аморфной фазой (аморфные участки в лучах сферолита) и кристаллической фазой в лучах сферолитов. Иначе говоря, в структуре аморфно-кристаллического полимера имеются четыре структурных компонента. Соответственно подсистема метиленовых групп должна разбиваться на четыре субподсистемы, в каждой из которых молекулярная подвижность групп CH_2 будет различной и будет характеризоваться разными временами релаксации τ_i (τ_β , τ_{β_1} , τ_{β_2} и τ_{β_3}) и энергиями активации U_i .

Согласно релаксационной спектроскопии [3–6], каждая подсистема характеризуется своим типом структурного элемента (группа CH_2 , шарнирный кислород O и т. д.) и соответствующим предэкспоненциальным коэффициентом B_i , одинаковым для всех субподсистем. В уравнении Больцмана — Аррениуса $\tau_i = B_i \exp(U_i/kT)$. Согласно данным работ [3–5], в ПЭ, ПП и других полимерах, имеющих в цепях группу CH_2 , $B_i = 1,6 \cdot 10^{-13}$ с ($\pm 20\%$). Аналогичная ситуация возникает и для шарнирного кислорода, для которого следует ожидать появления также четырех релаксационных переходов — β' , β'_1 , β'_2 и β'_3 .

Как в ПЭ и ПП, в ПЭО должны также наблюдаться несколько сегментальных процессов релаксации: α -процесс, соответствующий сегментальной подвижности в основной аморфной фазе, затем α_1 -процесс в межфазном слое и α_2 -процесс во внутрилучевой аморфной фазе. Что касается ожидаемой α_3 -релаксации — сегментальной подвижности в кристаллической фазе, то соответствующее время релаксации $\tau_i = \infty$, и этот релаксационный процесс поэтому не будет реализовываться ниже $T_{пл}$.

В макромолекулах ПЭ кислород отсутствует, поэтому для ПЭ следует ожидать только группу β -переходов (β , β_1 , β_2 , β_3) и группу α -переходов (α , α_1 , α_2). Как показано [7], в спектрах ПЭ тонкой структуры действительно наблюдаются указанные релаксационные переходы.

Как видно из данных рис. 1, где приведены температурные зависимости механических потерь (Δ — логарифмический декремент затухания) и модуля сдвига G' , тонкая структура спектра и температурной зависимости модуля упругости согласуются между собой и позволяют разрешить как сильные, так и слабые релаксационные переходы. Тонкая структура спектров Δ и G' получена в результате большой статистики измерений, проводившихся через каждые 2 – 3° в отличие от обычно принятых измерений через 10 – 20° (точность измерения температуры $\pm 0,5^\circ$).

Измерение спектров внутреннего трения ПЭО при других частотах (рис. 2 и 3) позволяет не только повысить надежность обнаружения слабых релаксационных переходов, но и строить частотные зависимости переходов (рис. 4) для определения соответствующих релаксационных констант — коэффициента B_i и энергии активации U_i для каждого i -го перехода.

Самый низкотемпературный β -переход в ПЭО аналогичен β -переходам в ПЭ и других полимерах, содержащих в цепях метиленовые группы [3, 7]. Для всех этих полимеров подвижность CH_2 -групп наблюдается при температуре T_β от -130 до -150° (при частоте $\nu = 1$ Гц), что соответствует β -переходу и в ПЭО (рис. 2). Следующий за ним β' -переход, не наблюдаемый у ПЭ, следует отнести к подвижности шарнирного кислорода в основной аморфной фазе ПЭО. Ниже α -перехода наблюдаются еще два перехода β_1 и β'_1 , предположительно отнесенные нами к подвижности структурных элементов $-\text{CH}_2$ и $-\text{O}$ в межфазном слое, а также переход, обозначен-

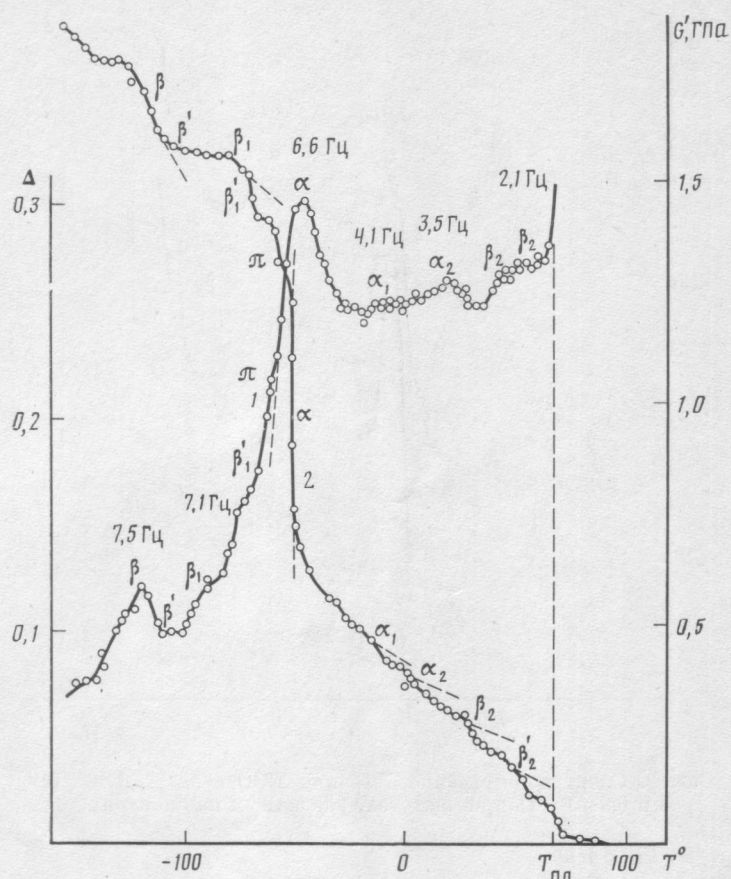


Рис. 1. Спектр внутреннего трения (1) и температурная зависимость модуля упругости ПЭО (2) с $M_w=6,3 \cdot 10^6$, полученные на горизонтальном крутильном маятнике. Релаксационные переходы обозначены как в таблице

ный нами как π -переход. Смысл этого обозначения будет ясен из последующего.

По аналогии с ПЭ и ПП [4, 5] далее следуют α -, α_1 - и α_2 -переходы. Два небольших максимума вблизи $T_{пл}$ — β_2 и β_2' относим к подвижности связей $-\text{CH}_2$ и $-\text{O}$ в аморфной внутрилучевой фазе. Что касается β_3 - и β_3' -переходов, если они и имеются, то должны были бы наблюдаться в кристаллической фазе выше $T_{пл}$, но это невозможно.

Данные рис. 2 позволяют видеть влияние степени кристалличности на релаксационные спектры ПЭО. Так, у полимера с 60%-ной степенью кристалличности (кривая 1) α -переход выражен более отчетливо — максимум более высокий, и его максимальное значение $\Delta_m=0,32$ больше, чем у полимера с 67%-ной степенью кристалличности (кривая 2) с максимальным значением α -максимума $\Delta_m=0,26$. Это объясняется тем, что у полимера с более низкой степенью кристалличности наблюдается более высокое содержание основной аморфной фазы. Напротив, α_1 - и α_2 -переходы, связанные с существованием межфазного слоя и внутрилучевой аморфной фазой, должны характеризоваться тем большими механическими потерями, чем выше степень кристалличности. Действительно, для полимера с большой степенью кристалличности (кривая 2) максимальные значения α_1 и α_2 логарифмического декремента затухания ($\Delta_m \approx 0,25-0,26$) больше, чем у полимера с меньшей степенью кристалличности ($\Delta_m \approx 0,22-0,23$).

Таким образом, различие спектров на участке группы α -переходов связано с тем, что с увеличением степени кристалличности α -максимум снижается, а α_1 - и α_2 -максимумы повышаются, т. е. они перемещаются вдоль оси ординат (рис. 2) навстречу друг другу (положение максимумов по

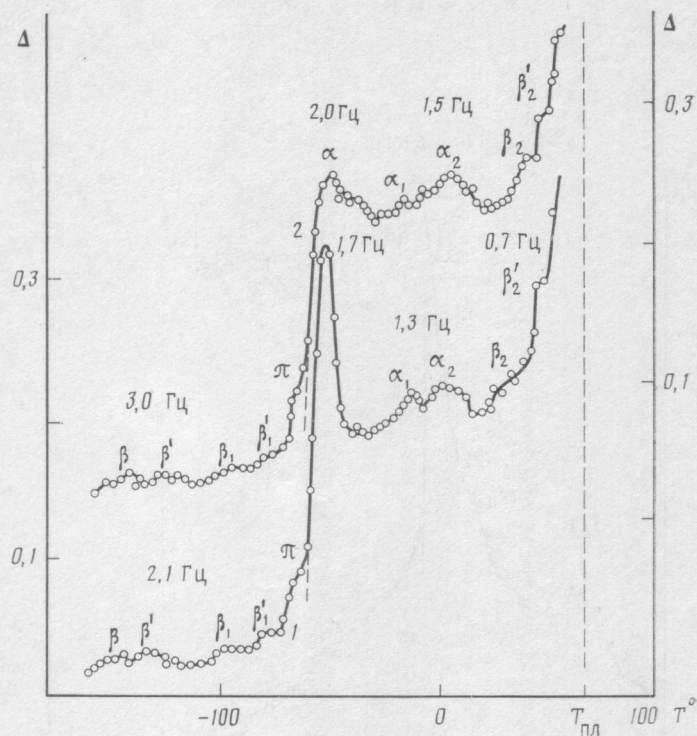


Рис. 2. Спектры внутреннего трения ПЭО с $M_w=1,6 \cdot 10^6$ (1) и $6,3 \cdot 10^6$ (2) при частотах, указанных на спектрах

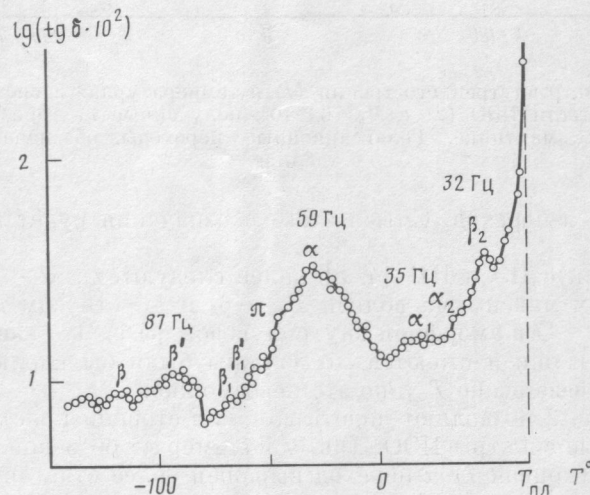


Рис. 3. Спектр внутреннего трения ПЭО с $M_w=6,3 \cdot 10^6$, полученный методом вынужденных крутильных колебаний при частотах, указанных на рисунке ($\text{tg } \delta$ — тангенс угла сдвига фаз)

температуре не изменяется). Этим объясняются различия спектров внутреннего трения ПЭО с разной степенью кристалличности в области средних температур (рис. 2).

Максимумы β_2 - и β_2' -переходов также с увеличением степени кристалличности несколько повышаются (на 0,01–0,03). Что касается низкотемпературной области, то влияние различия в степени кристалличности исследуемых образцов ПЭО четко не обнаружено, по-видимому, из-за малых механических потерь.

Данные по релаксационным переходам в ПЭО, полученные методом механической и диэлектрической релаксации [1, 2], и наши данные пред-

Релаксационные переходы в ПЭО ($M_w = 6,3 \cdot 10^6$)

Релаксационные переходы	$T_i \pm 2, \text{ } ^\circ\text{C}$	$U_i \pm 1, \text{ кДж/моль}$	$(B_i \cdot 10^{13}) \pm \pm 20\%, \text{ с}$	Природа переходов
β	-162	31,5	1,6	Группы $-\text{CH}_2$ в основной аморфной фазе
β'	-150	34,5	2,4	Шарнирный кислород в основной аморфной фазе $-\text{O}$
β_1	-136	39	1,6	Группа $-\text{CH}_2$ в межфазном слое
β_1'	-127	41	2,4	Шарнирный кислород $-\text{O}$ в межфазном слое
π	-114	43,5	8	Распад диполь-дипольных узлов $\text{O} \dots \text{O}$
α	-92	47	50	Сегментальная подвижность в основной аморфной фазе, в межфазном слое и в аморфных участках лучей сферолитов
α_1	-58	56	50	
α_2	-43	60	50	
β_2	-23	72	1,6	Группа CH_2 в аморфных участках лучей сферолитов
β_2'	-5	77	2,4	Шарнирный кислород $-\text{O}$ в аморфных участках лучей сферолитов
β_3	4	80	1,6	Группа $-\text{CH}_2$ в кристаллической фазе
β_3'	23	85	2,4	Шарнирный кислород $-\text{O}$ в кристаллической фазе

* Рассчитаны по уравнению $T_i = U_i / 2,3k \lg (c_0 / WB_i)$ при $W = W^{\text{CT}} = 2 \text{ К/мин}$

ставлены на рис. 4 в координатах $1/T_i - \lg \nu$, где T_i — температура i -го релаксационного перехода, связанная с частотой известным уравнением

$$1/T_i = \frac{2,3k}{U_i} \lg \frac{c_i}{2\pi B_i} - \frac{2,3}{U_i} \lg \nu \quad (1)$$

Данные рис. 4 в интервале частот $10^{-1} - 10^5$ Гц для каждого релаксационного перехода ложатся на прямые, соответствующие уравнению (1). Релаксационные константы U_i и B_i , определенные из этих прямых, приведены в таблице. Из нее следует, что вся группа β -переходов имеет $B_i = 1,6 \cdot 10^{-13}$ с, как и у ПЭ [4, 7], а группа β' -переходов $B_i = 2,4 \cdot 10^{-13}$ с. Для группы α -переходов получено значение $B_i = 5 \cdot 10^{-12}$ с ($\pm 20\%$), характерное для гибкоцепных полимеров [6].

Специфической особенностью аморфно-кристаллических полимеров является независимость энергии активации сегментального движения от температуры [3-5, 7]. Это соответствует прямым на рис. 4 для α -, α_1 - и α_2 -переходов, а не кривым, обычно наблюдаемым для аморфных полимеров.

Остается невыясненным вопрос о π -переходе, β_3 - и β_3' -переходах. В отличие от групп CH_2 связь $\text{C}-\text{O}$ имеет дипольный момент, и это приводит к возможности образования диполь-дипольных поперечных связей между соседними полимерными цепями. В результате при низких температурах образуется сетка физических узлов. Распад этих узлов при повышении температуры приводит к релаксационному переходу типа π -перехода, известному для ряда полимеров, имеющих полярные группы [6, 8]. Диэлектрические потери (рис. 5) резко возрастают именно при температуре π -перехода.

На спектре диэлектрических потерь близкие переходы β и β' , также β_1 и β_1' не разрешены из-за высокой частоты и, по-видимому, сливаются в размытые максимумы. Релаксационный π -переход близок к α -максимуму и, как в случае спектров механических потерь (рис. 1 и 2), отдельным максимумом не разрешается, но проявляется в виде «излома».

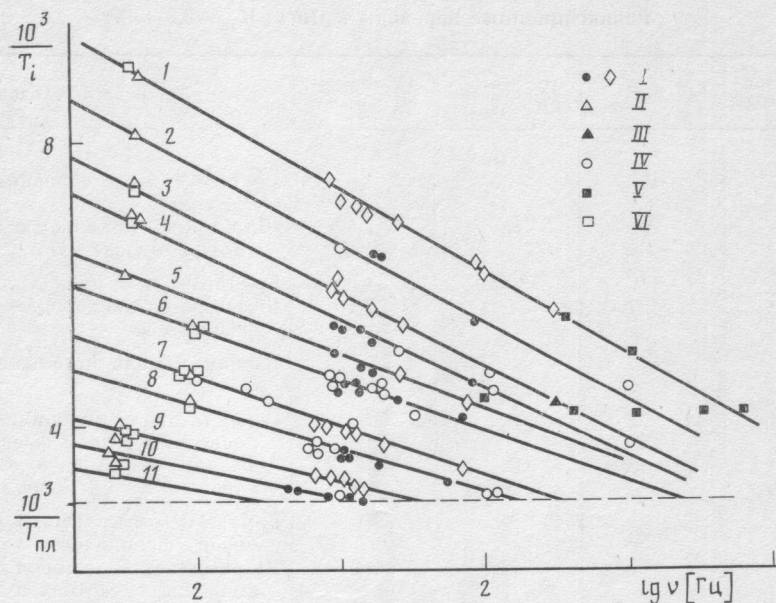


Рис. 4. Температурно-частотные зависимости релаксационных переходов ПЭО (T_i — температуры переходов; ν — частота; $T_{пл}$ — температура плавления, равная 67°): 1 — β -релаксационные переходы, 2 — β' , 3 — β_1 , 4 — β_1' , 5 — π , 6 — α , 7 — α_1 , 8 — α_2 , 9 — β_2 , 10 — β_2' , 11 — β_3' . Точки — данные, полученные методом механической динамической релаксации (I), структурной релаксации — теплоемкости (II) и дилатометрии (III). Приведены также данные работ [1, 2] из механической (IV), диэлектрической (V) и структурной релаксации — дилатометрии (VI)

Причина отсутствия β_3 -, β_3' -переходов в наших опытах связана с тем, что применяемые частоты при изучении механической релаксации не были достаточно низкими. В связи с этим представляло интерес получить данные одним из теплофизических методов при малой скорости нагревания 2 K/мин , что соответствует эквивалентной частоте механических динамических испытаний $\sim 10^{-3} \text{ Гц}$.

Температурная зависимость теплоемкости C_p приведена на рис. 6. Большие и малые скачки на кривой свидетельствуют о релаксационных переходах, при которых размораживаются те или иные степени свободы, дающие вклад в теплоемкость. Идентификацию релаксационных переходов на рис. 6 проводили по методу работы [8], устанавливающему эквивалентность между частотой и скоростью нагревания W при теплофизических измерениях.

Если известна скорость нагревания, то эквивалентная частота рассчитывается по формуле

$$\nu_{\text{экив}} = \frac{c_i}{2\pi c_0} \cdot W \quad (2)$$

После подстановки $\nu = \nu_{\text{экив}}$ в уравнение (1) получим

$$T_i = U_i / 2,3k \lg \frac{c_0}{WB_i} \quad (3)$$

Для полимеров константа $c_0 \approx 5-10 \text{ К}$. Зная релаксационные константы U_i и B_i (таблица), можно рассчитать ожидаемые значения температур релаксационных переходов T_i на кривой теплоемкости. Рассчитанные значения T_i располагаются в соответствии с обозначениями релаксационных переходов на рис. 6.

Эти результаты интересны не только тем, что наблюдается хорошее соответствие данных между механической и структурной релаксацией, но и тем, что появляется возможность проверить прогноз относительно существования β_3 - и β_3' -переходов в кристаллической фазе. Действительно, на

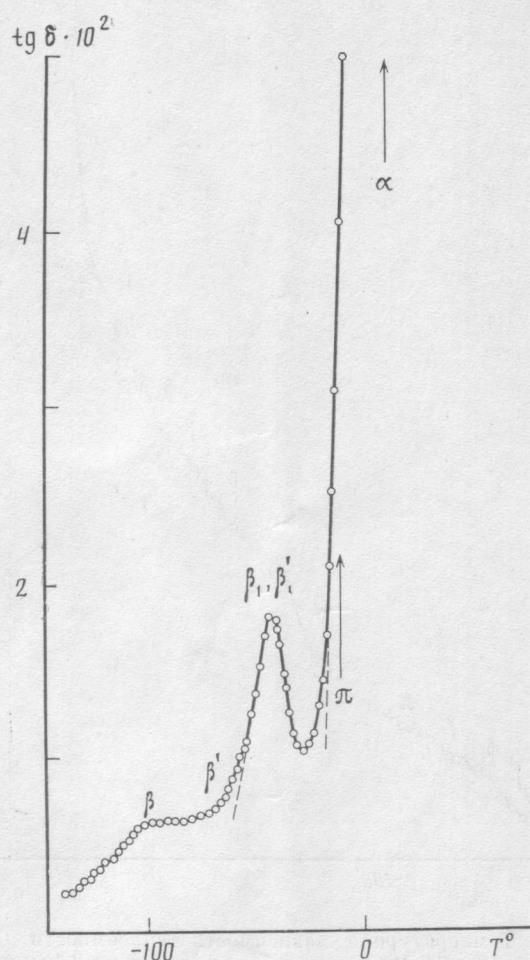


Рис. 5. Спектр диэлектрических потерь ПЭО с $M_w=6,3 \cdot 10^6$ при частоте 10^3 Гц

рис. 6 в области высоких температур наблюдаются два релаксационных перехода, которые объяснить иначе как проявлением β_3 - и β_3' -процессов релаксации затруднительно. На диаграмме (рис. 4) прямая II — предполагаемая зависимость для самого высокотемпературного перехода β_3' . Как видно, он может наблюдаться только в области малых частот. С увеличением частоты до больших значений (рис. 4) последовательно перестают реализовываться одни за другим относительно медленные релаксационные переходы, так как они не могут существовать выше $T_{пл}$.

Следовательно, при больших частотах наблюдаемый спектр релаксационных переходов обедняется, и в звуковом диапазоне реализуются только быстрые процессы релаксации (β , β' , β_1 , β_1' и π). При этом все структурные составляющие аморфной фазы находятся в стеклообразном состоянии.

Таким образом, исходя из строения полимерных цепей и структуры кристаллического полимера можно прогнозировать все возможные для данного полимера релаксационные переходы и их происхождение. Экспериментальные данные подтверждают, что в высокомолекулярном ПЭО метильная группа CH_3 дает вклад в виде β -группы релаксационных переходов аналогично ПЭ. Атом кислорода в цепях ПЭО ответствен за группу β' -переходов, а также за π -переход, связанный с распадом диполь-дипольных физических узлов молекулярной сетки. Сегментальная подвижность, как и у других кристаллических полимеров со сферолитной структурой,

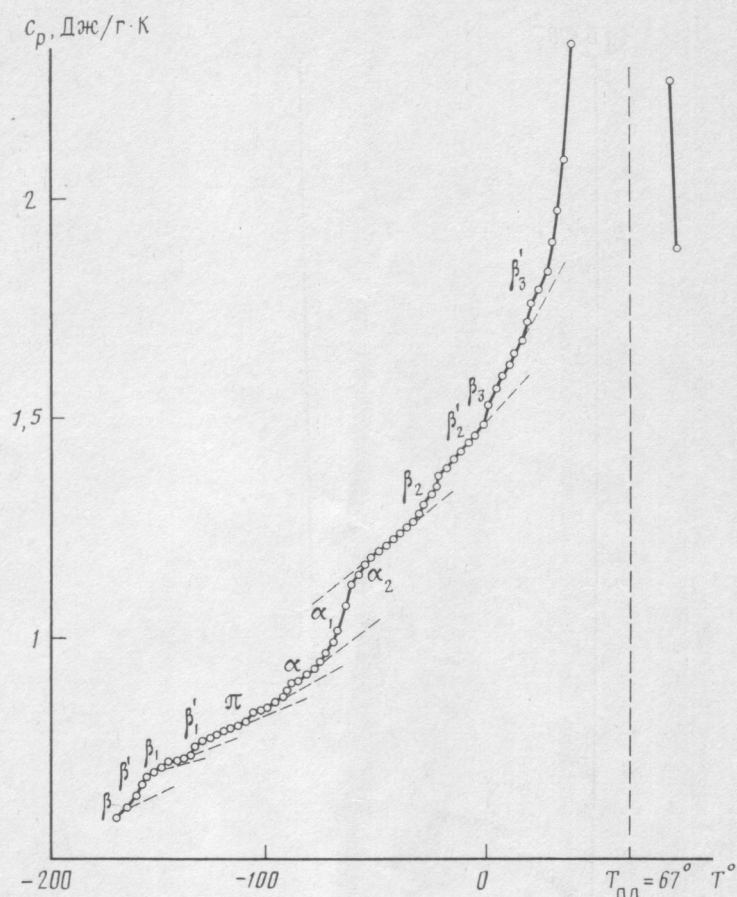


Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости C_p ПЭО с $M_w=6,3 \cdot 10^6$ при скорости нагревания 2 К/мин

ответственна за α -группу релаксационных процессов. Следовательно, ниже температуры плавления $T_{пл}=67^\circ$ у ПЭО наблюдается двенадцать дискретных релаксационных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Connor T. M., Read B. E., Williams G. // J. Appl. Chem. 1964. V. 14. № 2, P. 74.
2. Enns J. B., Simha R. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1977. V. 13. № 1. P. 25.
3. Баргенов Г. М., Баргенова А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 629.
4. Баргенов Г. М., Алигулиев Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1842.
5. Баргенов Г. М., Алигулиев Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2355.
6. Баргенов Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979.
7. Баргенов Г. М., Шут Н. И., Касперский А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 5. С. 328.
8. Баргенов Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 74.
9. Баргенов Г. М., Дуценко В. П., Шут Н. И., Лазоренко М. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 405.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
12.06.89

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

G. M. Bartenev, V. I. Dakin, M. V. Lazarenko, N. A. Sventitskii

MOLECULAR MOBILITY AND RELAXATIONAL PROPERTIES
OF POLYETHYLENE OXIDE

Summary

Twelve discrete relaxational processes have been observed in high-molecular PEO by mechanical and structural relaxation methods. This number corresponds to the number of relaxational transitions predicted from the view-point of the structure of PEO polymer chain and spherulite structure of the crystalline polymer (from -200° up to the melting point being equal to 67°). The methylene CH_2 group is responsible for four relaxational β -transitions analogous to those observed for PE. Hinge oxygen in PEO chains is responsible for four relaxational transitions of the β' -group and π -transition related with decay of dipole-dipole molecular network points. Alike other crystalline polymers having the spherulite structure three α -transitions related with segmental mobility in the interbeam amorphous phase, in interphase and in amorphous parts of spherulite beams are observed.