

УДК 537.8:678.7

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В
ПОЛИЭТИЛЕНАХ ВЫСОКОГО И НИЗКОГО ДАВЛЕНИЙ

С. С. САРКИСЯН

Армянский государственный педагогический университет им. Х.Абовяна,
Армения, 0010, Ереван, пр.Тигран Меци 17
e-mail: sargsyan_susan@yahoo.com

Поступила в редакцию 19 октября 2013г.

Методом диэлектрической спектроскопии исследованы релаксационные процессы в полиэтиленах высокого(ПЭВД) и низкого(ПЭНД) давлений в широком температурном ($123\div 423\text{K}$) и частотном ($10^2 \div 10^5$ Гц) интервалах. Из полученных температурно-частотных зависимостей диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и проницаемостей (ϵ'), были выявлены области релаксации в ПЭВД при температурах 171; 238; 303 и 359,5K ($f=1\text{кГц}$), а в ПЭНД – 183; 282 и 358K ($f=5\text{кГц}$). Были рассчитаны энергии активации наблюдаемых релаксационных процессов, а также установлены зависимости обнаруженных релаксационных областей от молекулярных структур исследованных полиэтиленов.

Ключевые слова: полиэтилен высокого давления, полиэтилен низкого давления, диэлектрическая релаксация, энергия активации

Исследование полимеров методом диэлектрической спектроскопии играет важную роль для определения их физических и эксплуатационных свойств. Эта проблема, связанная с оценкой температурных областей практического применения полимерных материалов, привлекает заслуженное внимание исследователей. Поэтому исследование температурно-частотных зависимостей диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и проницаемостей (ϵ') полимеров

представляет определенный научный интерес. Значения и параметры, характеризующие их зависимость от температуры и частоты электрического поля, позволяют получать информацию о строении полимеров, тепловом движении и характере молекулярных взаимодействий. Область, в которой механические и диэлектрические свойства полимеров изменяются быстро с температурой (переходы или релаксации), как предполагается, связаны с определенным типом молекулярных движений. Описание этих молекулярных движений имеет неоценимое значение в области изучения связи структуры с различными свойствами полимеров для их практического применения. Поэтому изучению физико-механических, особенно диэлектрических свойств полиолефинов, в том числе полиэтилена (ПЭ), посвящено много работ. Но несмотря на имеющиеся данные по исследованию релаксации в ПЭ, их интерпретация весьма неоднозначна. В опубликованных работах есть разные точки зрения о молекулярном механизме релаксационных переходов, наблюдаемых в ПЭ. Результаты исследований[1,] показали, что кривые зависимостей диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) от температуры имеют несколько релаксационных максимумов в зависимости от строения и структуры ПЭ и наблюдаемые релаксационные переходы обусловлены дипольно-групповыми и дипольно-сегментальными движениями.

Цель наших исследований является получить модифицированный полиэтилен (МПЭ) с улучшенными физико-механическими и диэлектрическими свойствами для использования в различных отраслях промышленности. Такая модификация достигается химическим или радиационным сшиванием макромолекул полиэтиленов высокого и низкого давления. В связи с этим для анализа структурных изменений, определяющих свойства модифицированного полиэтилена, в данной работе проведено исследование релаксационных свойств исходного ПЭ, как высокого(ПЭВД), так и низкого(ПЭНД) давления. В качестве объекта исследования выбрали ПЭВД марки 107-02К и ПЭНД – 271-70. Образцы для диэлектрических измерений получали прессованием при температуре 120°C и давлении 80кг/см² в виде пленок толщиной 50мк. Измерение температурно-частотных зависимостей $\text{tg}\delta$ и ϵ' проводили в интервале температур (123÷423К) и частот

0,1÷100кГц на мосте переменного тока TR-9701.

На основе полученных результатов было установлено, что диэлектрические потери в ПЭ обусловлены строением самой макромолекулы, т.е. инородными полярными радикалами C=O, входящими в молекулу полимера при полимеризации, особенно если процесс идет при повышенных температурах в присутствии кислорода. Также установлено, что потери высокочастотной и среднечастотной (при 253÷333K) релаксации обусловлены процессами в аморфных областях ПЭ, а низкочастотная релаксация – процессами в кристаллической фазе (в кристаллитах). Следует отметить, что с повышением разветвленности молекулы при переходе от ПЭНД к ПЭВД существенно меняется и характер зависимости $\text{tg}\delta$ от температуры.

Таким образом, у кристаллического ПЭ картина релаксационных явлений значительно сложнее. Изучение структурной релаксации ПЭ различными методами также показали, что в ПЭ наблюдаются области релаксации, т.е. "размораживание" подвижностей. Так, релаксационный переход при 143÷193K т.е. γ – релаксация, объясняется обычно движением одного-двух мономерных звеньев, заторможенным вращением участка основной цепи, содержащего не менее четырех метиленовых групп вокруг двух коллинеарных связей, локальным движением либо концов цепей, либо с разветвлениями цепей в аморфной фазе, в повороте участка цепи соизмеримой с сегментом Куна и при участии T-G переходов (конформационная подвижность цепей или "крэнкшафтными" (каленчатый вал) механизмами[2,3]).

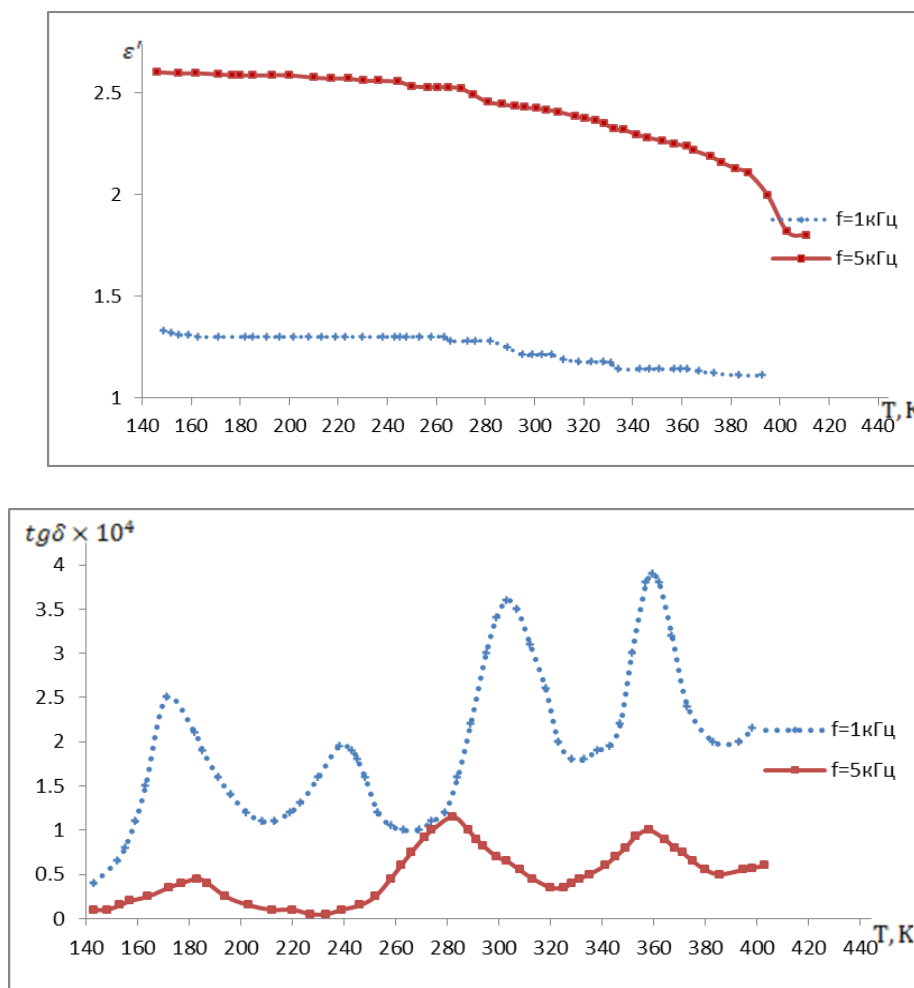


Рис. 1. Зависимости ϵ' ($f=1\text{кГц}$) и $\text{tg}\delta$ от температуры для исходного ПЭВД при частоте $f=1\text{кГц}$ и ϵ' ($f=5\text{кГц}$) и $\text{tg}\delta$ от температуры для исходного ПЭНД при частоте ($f=5\text{кГц}$).

На рис.1 приведены кривые зависимостей $\text{tg}\delta$ от температуры для исходных образцов ПЭВД и ПЭНД. Как видно из рис.1 в рассматриваемом температурном интервале наблюдаются несколько областей релаксационных переходов. Первая релаксационная область наблюдается при температуре 171K для ПЭВД ($f=1\text{кГц}$) и 183K для ПЭНД ($f=5\text{кГц}$) и является единственным четко выраженным аррениусовским переходом, связанным с мелкомасштабным движением метиленовых групп в аморфных областях и переориентацией концов цепей ПЭ. Наблюдаемая γ -релаксация протекает ниже температуры стеклования ($T_{\text{ст}}$) и связана с

дипольно-групповыми потерями, максимум ($\text{tg}\delta_m$) которых при повышении температуры смещается в область высоких температур, кроме того сравнение полученных данных ПЭВД и ПЭНД еще раз подтверждает, что диэлектрические потери γ – процесса связаны с дипольно-радикальными потерями в аморфной фазе, т.е. с движением нескольких групп CH_2 основной цепи, переориентацией групп CH_3 в ответвлениях и концевых метильных групп (ПЭВД), а также дефектами в кристаллической фазе. Но диэлектрические потери, связанные с процессами в кристаллической фазе при γ – релаксации у ПЭВД и ПЭНД различны. Поскольку вид температурных зависимостей $\text{tg}\delta$ зависит от соотношений вкладов диэлектрических потерь, обусловленных аморфной и кристаллической фазами, поэтому у ПЭВД в области 173–233К у обоих низкотемпературных переходов (γ - и β – релаксация) наблюдается ассиметричность кривых. В области дипольно-групповых потерь (рис.1) ширина областей максимумов у ПЭВД и ПЭНД не изменяются при увеличении степени кристалличности, и, следовательно снижение интенсивности $\text{tg}\delta_m$ при переходе к ПЭНД (степень кристалличности высокая) вызвано уменьшением числа диполей, принимающих участие в данном релаксационном процессе. Температурное положение γ – релаксации и соответствующие характеристики этого процесса совпадают с γ – переходами, зарегистрированными в работах [1,4].

Основные характеристики наблюдаемых релаксационных переходов ПЭВД и ПЭНД приведены в табл. 1 и 2. На рис.1 видно, что с повышением температуры у ПЭ высокого давления наблюдается еще один низкотемпературный β – переход ($\text{tg}\delta_m$) при температуре 238К ($f=1\text{кГц}$). Сравнительный анализ полученных результатов для ПЭВД с меньшей степенью кристалличности и ПЭНД более высокой, показал, что этот переход связан с разветвлениями макромолекул ПЭВД, и поэтому β – переход не наблюдается у ПЭНД. Интерпретация молекулярного механизма β – перехода также неоднозначна. Многие исследования указывают на связь β – перехода с аморфной фазой, находящейся между ламелярными поверхностями [5], при том с увеличением степени разветвленности β – релаксация становится более выраженной.

Молекулярный механизм β -релаксации в основном связан с движением поверхностных складок, движением больших сегментов (до 50-100 звеньев), концов цепей, узлов ветвлений и вращением цепей в аморфной области [5], при этом сегментальное движение начинается локально в местах менее плотной упаковки уже с области γ -перехода.

Из рис. 1 видно, что у ПЭНД и ПЭВД выше 253К наблюдаются два релаксационных максимума диэлектрических потерь. Релаксационный переход в области 253÷313К, отнесенный к α_1 -релаксации, обусловлен сегментальным тепловым движением макромолекул. Следует отметить, что в области дипольно-сегментальной релаксации у ПЭНД расширяется и ширина максимума, и увеличиваются диэлектрические потери (табл.2). Анализ полученных экспериментальных данных для ПЭНД позволяет предположить, что α_1 -релаксация при температуре 282К связана со стеклованием полиэтилена. А α_2 -релаксация в интервале температур 323÷373К (рис.1) связана как с размораживанием движения в слабо изогнутых цепях (в аморфной прослойке) ограниченного кристаллитами, ориентацией поверхностных складок [6], так и с молекулярной подвижностью в кристаллических областях. В области высоких температур в ПЭНД с повышением температуры наблюдается резкое падение диэлектрической проницаемости, что связано с уменьшением плотности полиэтилена. Такое поведение кривой $\varepsilon = f(T)$ связано с кристаллическим переходом: из кристаллической модификации с большей плотностью в кристаллическую модификацию с меньшей плотностью. Поэтому изменение степени кристалличности и разветвления макромолекул приводит к разному конформационному состоянию отрезков макромолекул между ламелями, и, следовательно, к широкому распределению температур размораживания их конформационной подвижности, что и проявляется на температурных зависимостях диэлектрических потерь (рис.1).

Таблица 1
Основные характеристики исходно ПЭВД

Полиэтилен высокого давления (ПЭВД 107-02К)					
Релаксационные переходы	T, К	$\Delta T, \text{К}$	$\text{tg}\delta \times 10^4$	ε'	U(кДж/моль)
I- γ	171	164÷193	2.5	1.35	41
II- β	238	229÷249	1.95	1.31	193
III- α_1	303	229÷249	4.0	1.21	
IV- α_2	359.5	353÷367	3.9	1.14	

Таблица 2
Основные характеристики исходно ПЭНД

Полиэтилен низкого давления (ПЭНД 271-70)					
Релаксационные переходы	T, К	$\Delta T, \text{К}$	$\text{tg}\delta \times 10^4$	ε'	U(кДж/моль)
I- γ	183	164÷193	0.45	2.59	60
II- α_1	282	264÷294	1.15	2.44	276
III- α_2	358	352÷379	1	2.24	322

Важно подчеркнуть, что α_2 -релаксация в ПЭНД не связана с “предплавлением” полимера, так как этот процесс протекает при температурах, когда еще никакие кристаллы не плавятся. По Гоффману и других авторов[5], α_2 -релаксация обусловлена ориентацией складок макроцепей на поверхностях кристалла и вращением цепей в кристаллах.

На основе полученных данных (рис.1, табл.2) можно констатировать, что на этот процесс существенное влияние

оказывает надмолекулярная структура ПЭ.

Из рис.1 видно, что у ПЭВД α_1 -релаксация проявляется в области 283÷323К, а α_2 - релаксация – в интервале температур 343÷383К. Сравнение полученных данных показывает, что вследствие уменьшения степени кристалличности и увеличения разветвленности наблюдается уменьшение полуширины максимумов $\text{tg}\delta$ обоих переходов и резкое увеличение диэлектрических потерь. Основные характеристики релаксационных процессов ПЭВД приведены в табл.1. Сопоставляя полученные данные по исследованию релаксационных свойств ПЭВД установили, что нельзя однозначно объяснить механизм α – процессов, можно только лишь предположить, что α_1 -релаксация обусловлена как сегментальным движением в аморфной фазе, так и движением петель складок и вращательно-поступательным движением цепей, образующих складки в кристаллах, а α_2 -релаксация связана с размораживанием движения в слабоизогнутых цепях ограниченного кристаллитами и локальными движениями в кристаллических областях, т.е. вращением CH_2 -групп, которые находятся в дефектных участках в кристаллической фазе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов Г. П., Кабин С.П., Крылова Т. А.; ЖТФ, 1957, т.27, с.2050.
2. Boyer R.; J. Polymer Sci. Polymer Symp.; 1975, №50, p.189
3. Schatzki T.F. J.Polymer Sci., 1962, 57, p.496; Polym.Preprints, 1965, 6, p.646; J.Polymer Sci. C, 1966, 14, p.139.
4. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М., “Высокомолек. Соед.”, 1981, т(А)23, №9, с.2003.
5. Suljovrujic E., J. Elsevier, Polymer, 2002, v.43, №22, p.5969.
6. Дельтува Л. А., В сб.: Материаловедение (физика и химия конденсированных сред). Воронеж: ВПИ, 1977, с.87.

ԱՍՓՈՓՈՒՄ
ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿԱԿԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ
ԲԱՐՁՐ և ՑԱՐԻ ՃՆՇՈՒՄԱՅԻՆ ՊՈԼԻԷԹԻԼԵՆՆԵՐՈՒՄ
Ս. Ս. ՄԱՐԳՍՅԱՆ

Դիելեկտրիկական մեթոդով ուսումնասիրվել են ռելաքսացիային պրոցեսները բարձր (ԲՃՊԷ) և ցածր(ՑՃՊԷ) ճնշումային պոլիէթիլեններում ($123\div 423\text{K}$) ջերմաստիճանային և ($10^2 \div 10^5$ Հց) հաճախականությունների տիրույթներում: Ստացված դիելեկտրիկական կորուստների ($\text{tg}\delta$) և թափանցելիության (ϵ') կախվածություններից բացահայտվել են ռելաքսացիային տիրույթները ԲՃՊԷ-ում 171; 238; 303 և 359,5K ($f=1\text{KHz}$), իսկ ՑՃՊԷ-ում՝ 183; 282 և 358K($f=5\text{KHz}$) ջերմաստիճաններում: Հաշվվել են դիտարկված ռելաքսացիային պրոցեսների ակտիվացման էներգիաները, ինչպես նաև հաստատվել դիտված ռելաքսացիայի տիրույթների կախվածությունը հետազոտվող պոլիէթիլենների մոլեկուլյար կառուցվածքից:

SUMMARY
INVESTIGATION OF RELAXATION PROCESSES IN THE HIGH AND
LOW PRESSURE POLYETHYLENES BY MEANS OF DIELECTRIC
RELAXATION
S. S. SARGSYAN

The relaxation processes in polyethylenes of high (HPPE) and low (LPPE) pressure in a large temperature ($123\div 423\text{K}$) and frequency ($10^2 \div 10^5 \text{ Hz}$) ranges have been studied by the method of a dielectric spectroscopy.

According to the received temperature frequency profiles of dielectric losses ($\text{tg}\delta$) and permittivity (ϵ'), the relaxation areas of HPPE were found at temperatures 171; 238 ; 303 and 359,5K ($f = 1 \text{ kHz}$), and LPPE - 183; 282 and 358K ($f = 5 \text{ kHz}$). It was found that the observed relaxation behavior characteristics of both types of polyethylene are associated with their molecular structures.