

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИ-4-МЕТИЛ-ПЕНТЕНЕ-1 НИЗКОЧАСТОТНЫМ АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Л. А. Квачева, А. И. Кривоносов, Б. Я. Марьясин, И. И. Перепечко

Поли-4-метилпентен-1 (П4МП1) относится к классу высших поли- α -олефинов. В сравнении с другими полиолефинами он обладает рядом полезных свойств: высокой температурой плавления, прозрачностью, низкой плотностью, высокими диэлектрическими показателями и высокой химической стойкостью.

Несмотря на то что П4МП1 был объектом ряда исследований [1—6], результаты изучения релаксационных процессов в нем противоречивы, а их интерпретация спорна. До настоящего времени не установлена связь между структурными особенностями и акустическими свойствами П4МП1, отсутствуют данные о влиянии термической предыстории на акустические свойства П4МП1. Задача настоящей работы — изучение релаксационных процессов в П4МП1 в широком интервале температур и исследование влияния термической предыстории на акустические свойства, вязкость и упругость П4МП1.

Образцы П4МП1, полученные литьем под давлением, исследовались методом вынужденных резонансных колебаний при консольном закреплении [7] в интервале температур от -170° до $+230^\circ$ С. Измерялись резонансная частота, соответствующая максимальной амплитуде колебаний образца, и ширина резонансной кривой. Измерения проводились на двух частотах, отличающихся в 6,5 раз, что позволило подсчитать энергию активации релаксационных переходов. Динамический модуль упругости E' , низкочастотная скорость звука C и тангенс угла механических потерь $\text{tg } \delta$ вычислялись по формулам [7]

$$E' = \frac{48\pi^2}{a_{0n}^4} \rho \frac{l^4}{d^2} f_r^2,$$

$$C = \sqrt{\frac{E'}{\rho}} = \frac{4\sqrt{3}\pi}{a_{0n}^2} \frac{l^2}{d} f_r, \quad \text{tg } \delta = \frac{\Delta f}{f_r},$$

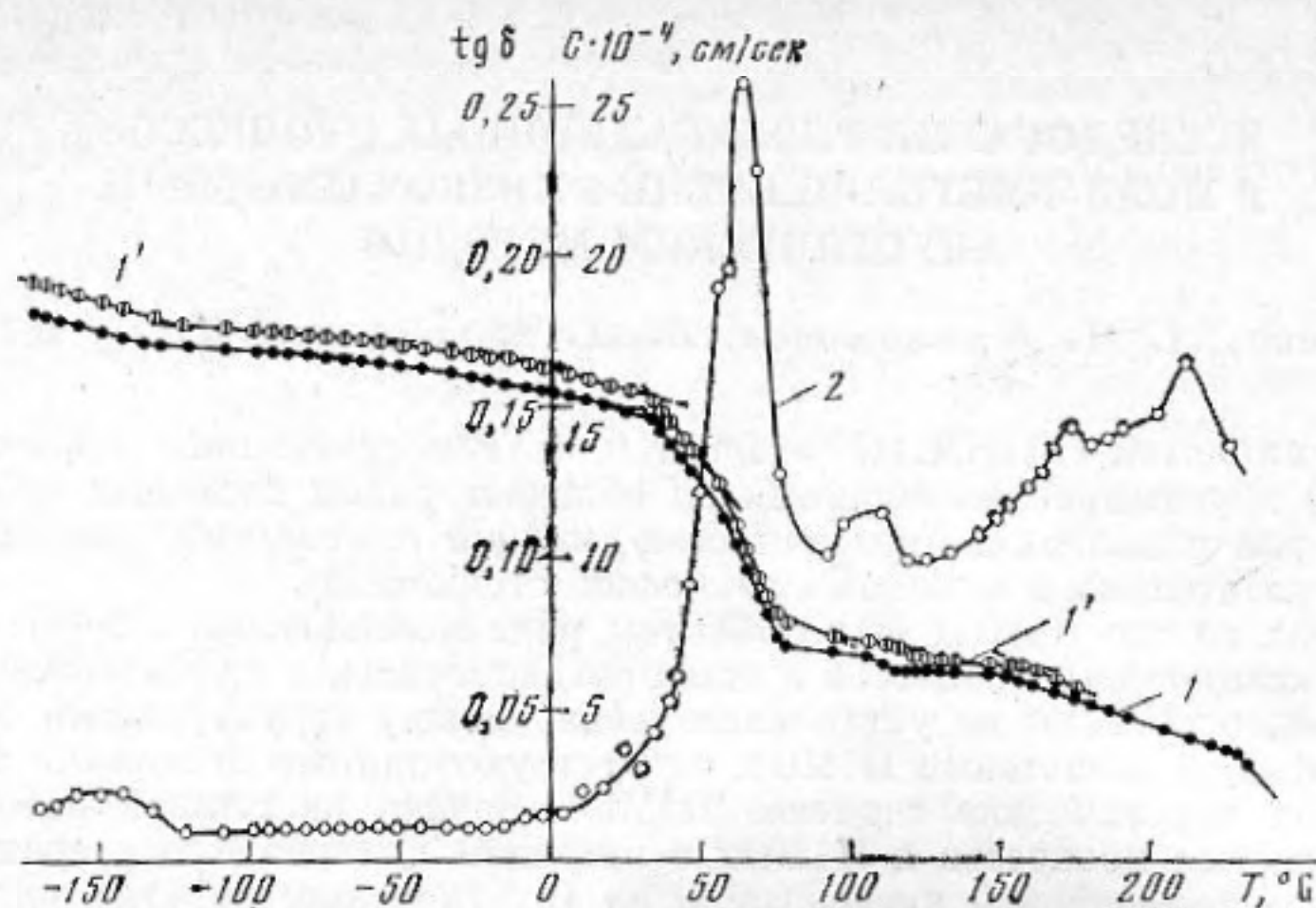
где ρ — плотность материала, l — длина незакрепленной части исследуемого образца, d — его толщина, f_r — резонансная частота, Δf — ширина резонансной кривой, a_{0n} — численный коэффициент, равный для основной частоты колебаний $a_{01}=1,875$, для второй гармоники $a_{02}=4,694$.

Плотность измерялась с точностью до 0,1% методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139-69. Погрешность определения E' , C и $\text{tg } \delta$ составляла соответственно 4, 2 и 5%. Термостатирование осуществлялось в каждой точке по всему интервалу температур с точностью $\pm 0,5^\circ$ С. При возрастании температуры от -170° до $+230^\circ$ С резонансная частота изменялась от 280 до 50 гц.

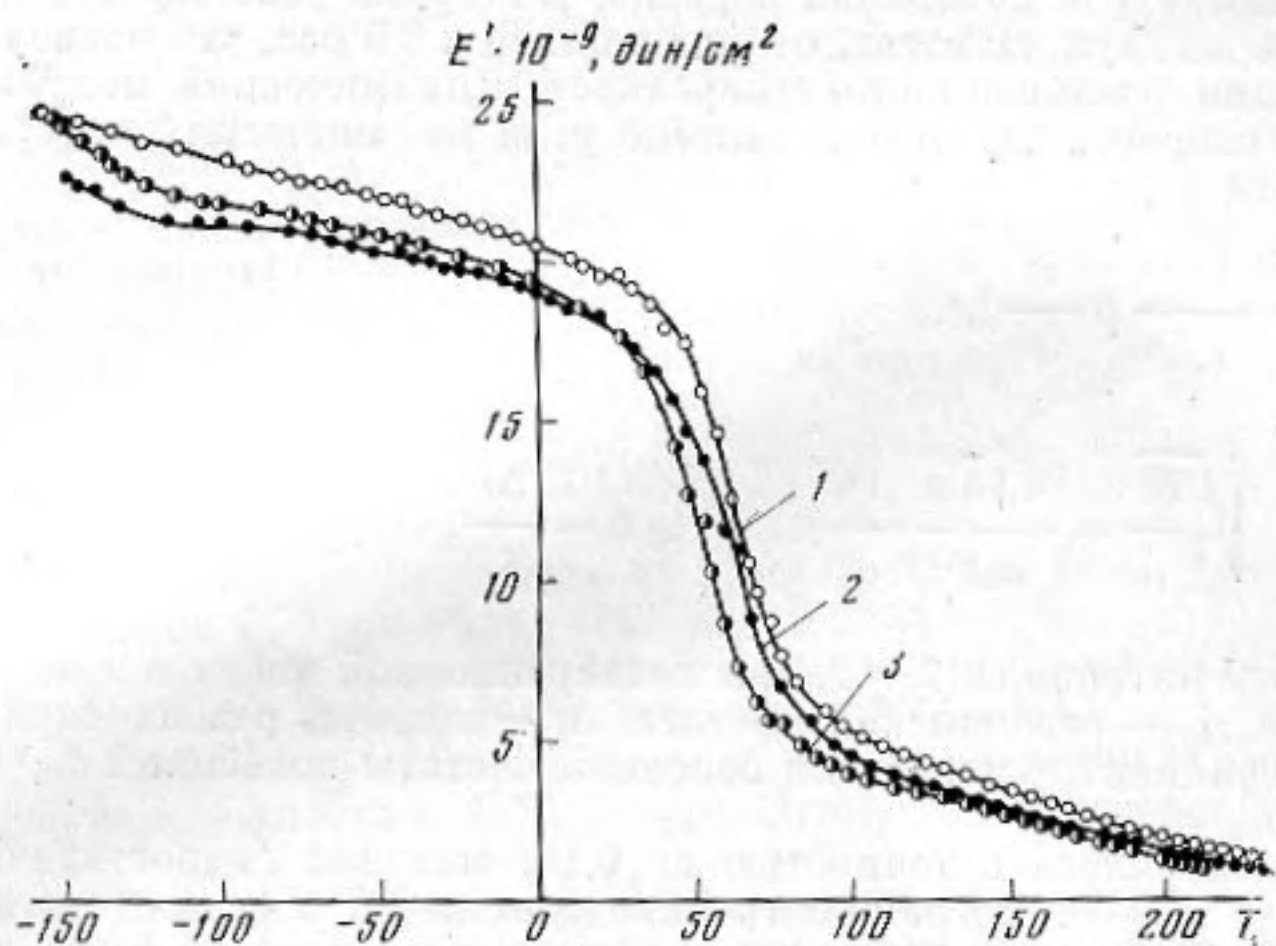
Исследования показали, что на температурных зависимостях скорости звука $C=f(T)$ и тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta=f(T)$ (фиг. 1) проявляется несколько областей механической релаксации, обусловленных различными типами молекулярного движения.

Самый низкий температурный максимум $\text{tg } \delta$, наблюдавшийся при -145° С, соответствует релаксационному процессу, проявляющемуся на кривой $C=f(T)$ ниже -170° С, и обусловлен заторможенным вращением CH_3 -групп П4МП1. Два других низкотемпературных перехода (при -83° и -44° С), судя по значениям энергии активации (5,7 и 6,7 ккал/моль соответственно), по-видимому, обусловлены заторможенным вращением или крутильными колебаниями как CH_3 -групп, входящих в боковой привесок, так и бокового привеска в целом.

Наибольший интерес представляют результаты, полученные в области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Самый большой пик механических потерь, наблюдавшийся при 63° С (частота 200 гц), несимметричен. Этот факт дает основание предполагать, что вблизи этой температуры имеется несколько релаксационных процессов. П4МП1 является частично кристаллическим полимером, в котором, по-видимому, аморфная фаза имеет несколько форм упорядоченности. Молекулярная подвижность микроброуновского типа может возникать вначале в менее упорядоченных областях аморфной прослойки полимера. При дальнейшем повышении температуры создаются условия для «размораживания» сегментальной подвижности в более упорядоченных областях аморфной прослойки П4МП1. Действительно, на температурной зависимости скорости звука в области стеклования наблюдаются два релаксационных процесса: при 33° С (кажущаяся энергия активации $U_k=61$ ккал/моль) и при 51° С ($U_k=95$ ккал/моль). Судя по значениям энергии активации, за температуру стеклования следует принять значение $T_c=51^\circ$ С (частота 200 гц).



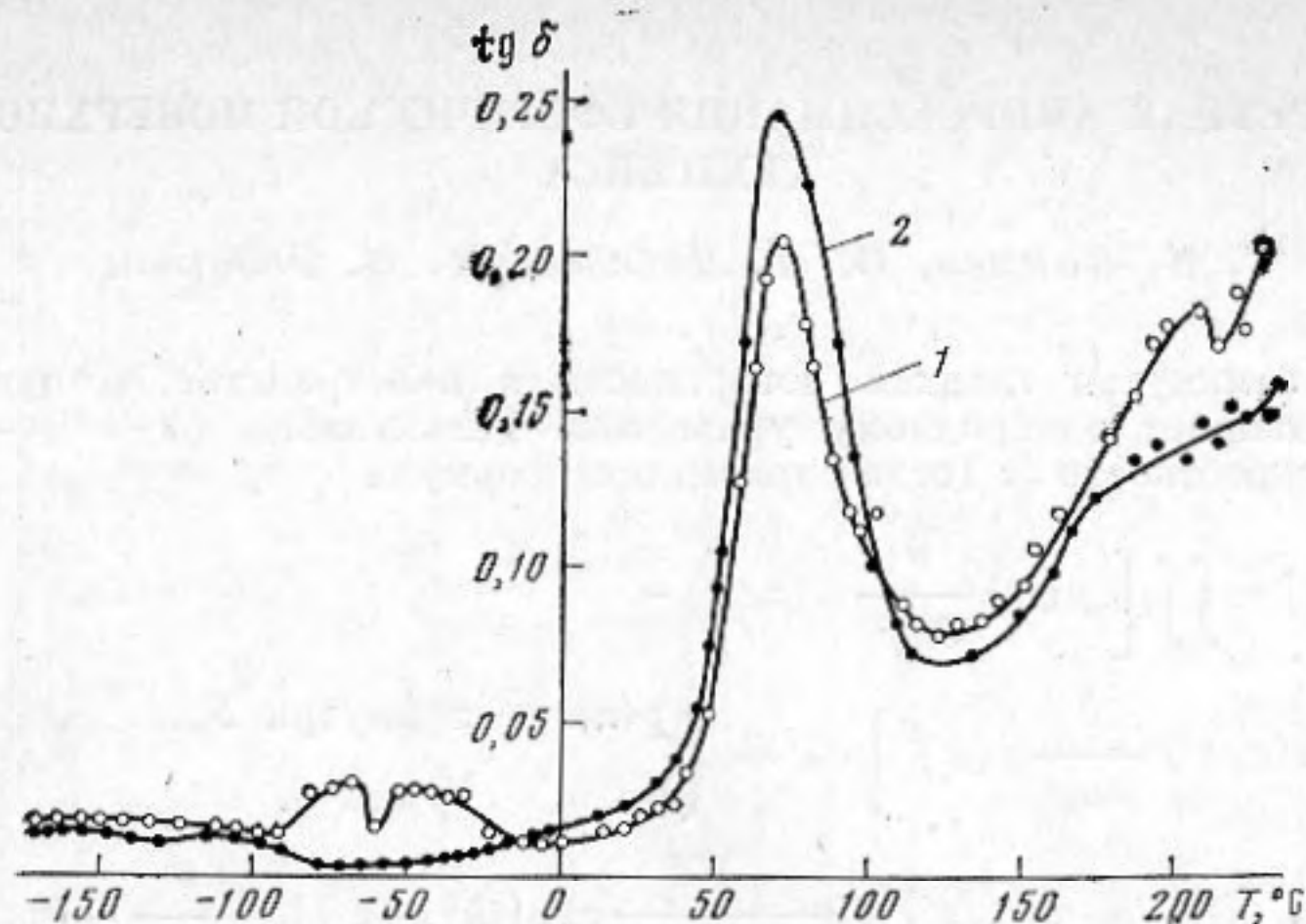
Фиг. 1. Температурные зависимости низкочастотной скорости звука на основной частоте (1) и на второй гармонике (1') и тангенса угла механических потерь (2)



Фиг. 2. Температурная зависимость модуля упругости для отожженного (1), исходного (2) и закаленного (3) образцов.

Выше T_g наблюдаются два температурных перехода: при 104° и 150°C , причем более интересным и спорным, с точки зрения его интерпретации, является переход при 150°C . Авторы работы [8] считают, что это фазовый переход первого рода, связанный с наличием разных полиморфных форм П4МП1. Мы же полагаем, что переход при 150°C является релаксационным переходом, так как при изменении частоты он смещается по температурной шкале (кажущаяся энергия активации $U_k = 73$ ккал/моль).

Отжиг образцов П4МП1 проводился при температурах от 35° до 200°C в течение 1 часа с последующим медленным охлаждением. Образцы П4МП1, выдержанные в течение 1 часа при 260°C , охлаждались затем по-разному: один образец медленно (отжиг), другой резко, путем опускания в воду (закалка). П4МП1 является разветвленным полимером с рыхлой упаковкой полимерных цепей в кристалле. Поэтому плотность полностью закристаллизованного П4МП1 меньше плотности целиком аморфного П4МП1. Это и определяет своеобразную зависимость определенной гидростатическим взвешиванием плотности образцов от температуры отжига. Измерения показали, что с ростом температуры отжига от 35° до 120°C плотность П4МП1 растет, а дальнейшее повышение температуры отжига уменьшает плотность этого полимера. Отжиг и закалка при 260°C уменьшают плотность в одинаковой степени. Можно предположить, что отжиг П4МП1 при температуре, лежащей в области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое ($30^\circ - 120^\circ\text{C}$), приводит к формированию в аморфных частях полимера областей, обладающих повышенной упорядоченностью в расположении цепей, причем в эти области частично вовлекаются полимерные цепи из дефектных кристаллических областей. Этот процесс ведет к росту плотности П4МП1. По этой же причине в об-



Фиг. 3. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь для отожженного (1) и закаленного (2) образцов

образцах, отожженных при 100° и 120° С, двойной переход в главной релаксационной области, обусловленный различной упорядоченностью полимерных цепей в аморфных областях, проявляется наиболее четко.

Дальнейшее повышение температуры отжига (выше 120° С) ведет к увеличению содержания кристаллической фазы, что для П4МП1 означает уменьшение плотности. При этом в процессе кристаллизации, по-видимому, частично вовлекаются цепи из аморфных областей.

Интересными оказались результаты сопоставления вязкоупругих свойств двух образцов, один из которых был отожжен, а другой закален при температуре 260° С. По плотности эти два образца практически не отличались ($\rho_{\text{отож}}=0,8179 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{закал}}=0,8183 \text{ г/см}^3$). В то же время модуль упругости отожженного образца превышает модуль закаленного образца во всем интервале температур (фиг. 2, кривые 1 и 3). Высота пика $\text{tg } \delta$, ответственного за стеклование аморфных областей П4МП1, у отожженного образца меньше, чем у закаленного (фиг. 3). Отсюда можно заключить, что отожженный образец П4МП1 в большей степени закристаллизован, чем закаленный, хотя плотность у них одинакова.

Результаты сопоставления значений E' неотожженного образца ($\rho=0,8330 \text{ г/см}^3$) и закаленного при 260° С ($\rho=0,8183 \text{ г/см}^3$) показали, что в широком интервале температур (фиг. 2, кривые 2 и 3) модули упругости у них различны. Выше температуры 0° С значение E' больше у того полимера, у которого плотность меньше. Ниже 0° С наблюдается иная картина: значение E' больше у того образца, у которого плотность больше. Ввиду того что плотность у кристаллического П4МП1 меньше, чем у аморфного, можно считать, что выше 0° С имеет место нормальная зависимость E' от степени кристаллизации x , а ниже 0° С, т. е. ниже T_c , — аномальная зависимость E' от x . Подобный эффект аномального влияния степени кристаллизации на величину модуля упругости наблюдался раньше в таких полимерах, как полиэтилен и полиэтилентерефталат [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. A. E. Woodward, J. A. Sauer, R. A. Wall. Dynamic mechanical properties of some semi-crystalline poly- α -olefins. J. Polymer Science, 1961, 50, 117, 117—125.
2. Nishioka Atsuo, Kato Yoshinori. Dielectric loss in poly-4-methyl-pentene-1. Polymer Phys. Japan, 1967, 10, 2, 417—420.
3. С. Г. Турлей, А. Кескулла. Изучение множественных переходов в полимерах динамическим механическим методом. Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера. М., «Мир», 1968, 86—108.
4. H. Brumberger, A. Odajima. NMR measurements on isotactic poly-(4-methyl-1-pentene). J. Polymer Science, 1962, 61, 171, 29—32.
5. F. L. Saunders. Observations on spherulite structure in poly (4-methyl-1-pentene). J. Polymer Science, 1964, 132, 7, 755—760.
6. Мацуда Такао. Новые материалы. Полиметилпентен. Тагаку Кэйзай, 1973, 20, 12, 49—54.
7. И. И. Перепечко. Акустические методы исследования полимеров. М., «Химия», 1973.
8. Б. Вундерлих, Г. Баур. Теплоемкость линейных полимеров. М., «Мир», 1972.

Всесоюзный научно-исследовательский институт медицинских полимеров

Поступила
25 марта 1976 г.
После исправления
6 октября 1976 г.