

УДК 541.64:539(2+3):547.313.2

## ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ДЕФОРМАЦИЮ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА И 1-ГЕКСЕНА, КРИСТАЛЛИЗУЕМЫХ ИЗ РАСТВОРА

© 2006 г. Р. О. Сироткин

Казанский государственный энергетический университет

420066 Казань, ул. Красносельская, 51

Поступила в редакцию 30.05.2005 г.

Принята в печать 30.11.2005 г.

Исследована структура и механические свойства трех образцов сополимера этилена и 1-гексена, полученных кристаллизацией из раствора в декалине. Показано, что скорость уменьшения истинного предела текучести зависит от температуры. Предположительно, это обусловлено участием в процессе деформации “промежуточной” фазы, расположенной на ламелярной поверхности между кристаллической и аморфной фазами.

### ВВЕДЕНИЕ

Текучесть является одним из фундаментальных деформационных явлений, которое характерно для многих полимерных и неполимерных (например, металлических) материалов. Природа текучести в полимерах в значительной степени определяется их надмолекулярной структурой, однако до настоящего времени не существует единого мнения относительно того, какие структурные параметры и в какой степени определяют деформационные свойства (в том числе текучесть) ПЭ и сополимеров этилена.

Ранее [1–6] было показано, что для ПЭ и сополимеров этилена характерны два предела текучести при деформации растяжения. Вроокс с сотрудниками [1, 3, 4] связали первый предел текучести, являющийся, по крайней мере, частично обратимым, с межламелярным сдвигом. Второй предел текучести, характеризующий начало необратимой пластической деформации и обусловленный в случае деформации растяжения образованием шейки в материале, они объяснили разрушением ламелей посредством сдвига вдоль макромолекулярных цепей.

Gaucher-Mirí и Seguela [7] в свою очередь предположили, что первый предел текучести связан с “гетерогенным” равномерным сдвигом в кристаллических ламелях, в то время как второй пре-

дел текучести – с разрушением ламелей сдвигом блоков.

В то же время Galeski с сотрудниками [6] показали, что для ПЭВП, деформируемого сжатием при 80°C, межламелярный сдвиг всегда сопровождается внутриламелярным сдвигом вдоль макромолекулярных цепей. Таким образом, можно предположить, что как первый, так и второй предел текучести в ПЭ и в сополимерах этилена связаны как с межламелярным, так и с внутриламелярным сдвигом вдоль макромолекулярных цепей, осуществление которого требует преодоления межмолекулярного взаимодействия. Следовательно, при изучении влияния, оказываемого на процесс текучести надмолекулярной структурой, необходим учет состояния кристаллической и аморфной фаз.

Состояние кристаллической и аморфной фаз влияет и на релаксационные переходы. Например, рядом авторов [8–10] высказано предположение, что  $\alpha$ -релаксационный переход является следствием движения цепей в кристаллических ламелях; было также установлено [9, 11], что  $T_\alpha$  возрастает с увеличением толщины ламелей. Изучение  $\gamma$ -релаксационных переходов в разнообразных полимерах показало, что они происходят в аморфной фазе этих полимеров [12]. В то же время Popli с сотрудниками [9] удалось выяснить, что в ПЭ  $\beta$ -релаксационный переход является следствием релаксации структурных звеньев

E-mail: r\_sirotkin@mail333.com (Сироткин Ростислав Олегович).

Таблица 1. Характеристики сополимеров этилена и 1-гексена

Образец	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	Содержание ответвлений, мол. %	$\alpha$ , мас. %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
А	126	30.3	2.1	37	0.920
Б	206	12.9	0.6	52	0.938
В*	138	—	—	65	0.955

\* ПЭВП.

цепей макромолекул, находящихся в “межфазной” области на границе раздела между аморфной и кристаллической фазами, расположенной на поверхности ламелей. Кроме того, Stachurski и Ward [13–15], а также Matthews с сотрудниками [16, 17] изучили различные виды ПЭ, приготовленные разными способами, и заключили, что  $\beta$ -релаксационный переход связан с межламеллярным сдвигом.

Таким образом, представляется интересным проследить влияние надмолекулярной структуры ПЭ и сополимеров этилена на предел текучести и релаксационные процессы в ПЭ и в сополимерах этилена.

Задача настоящей работы – изучение влияния надмолекулярной структуры трех сополимеров этилена и 1-гексена на релаксационные и деформационные процессы в широком диапазоне температур.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали поли(этилен/1-гексен) трех видов, различающихся как по содержанию бутиловых ответвлений, так и по ММ. Поскольку главные макромолекулярные цепи данных сополимеров состоят из метиленовых звеньев, их можно рассматривать как ПЭ с различным содержанием бутильных ответвлений. Материалы были произведены “British Petroleum Chemicals Ltd.” и поставлены в виде гранул. Приведенные в табл. 1 характеристики предоставлены производителем, за исключением значений степени кристалличности  $\alpha$ , найденных в настоящем исследовании. Декалин (“Aldrich Chemical Co., Inc.”) использован в качестве растворителя.

Раствор сополимера этилена и 1-гексена в декалине наливали в стальную форму для литья под давлением с гнездами в виде дисков. Начальные концентрации раствора составляли 40–100 мас. %.

Кристаллизация из раствора позволила варьировать степень кристалличности и длину складки сополимера независимо друг от друга.

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния измеряли значения больших периодов, из которых затем определяли длину складки.

Методом ДСК находили степень кристалличности и температуру плавления. Из результатов ДСК и величин длины складки рассчитывали свободную энергию ламеллярной поверхности складывания.

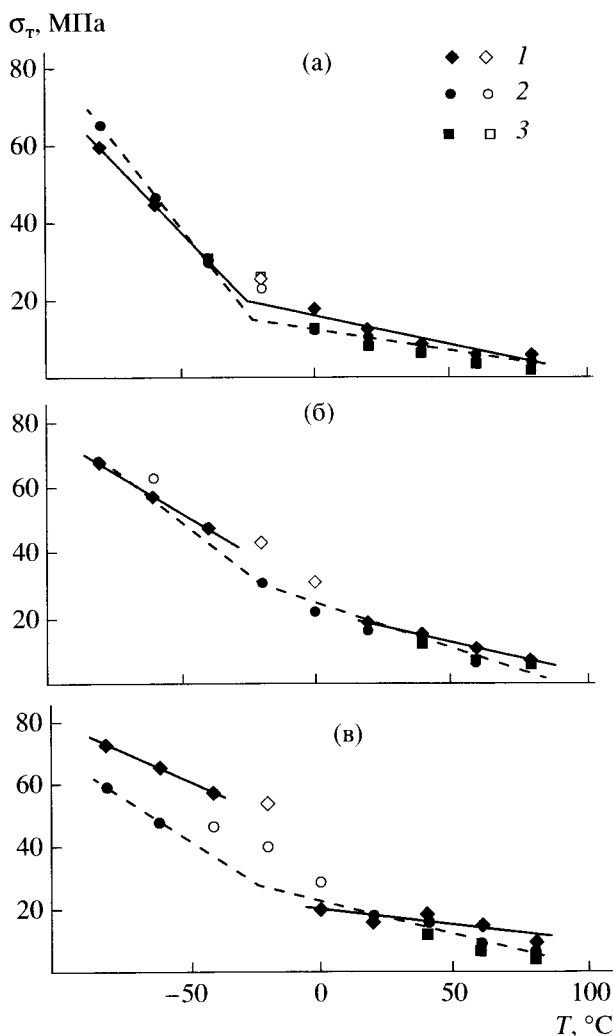
Механические характеристики сополимеров измеряли на стандартных гантелеобразных образцах, подвергая их деформации растяжения в диапазоне  $-80...+80^\circ\text{C}$  при скорости деформации  $1.103 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ . Точку текучести определяли либо как максимум на кривой растяжения, либо методом Brereton-Considére [1]. Истинный предел текучести и деформацию в точке текучести рассчитывали, используя ранее найденное для исследуемых сополимеров значение коэффициента Пуассона 0.4 [18].

Сополимеры, полученные из растворов с различными исходными концентрациями, исследовали также методом трехточечного изгиба при частоте 3.6 Гц с помощью динамического ТМА. Температуры  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -переходов ( $T_\alpha$ ,  $T_\beta$  и  $T_\gamma$ ) находили из графиков температурной зависимости модуля потерь  $E''$  с помощью методики [19].

Более подробно применяемые в настоящей работе методы исследования изложены в работах [11, 20, 21].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [20, 22] для анализируемых в настоящей работе образцов было показано, что при повышении концентрации сополимера в исходном растворе уменьшается его степень кристалличности



**Рис. 1.** Температурная зависимость истинного предела текучести для образцов А (а), Б (б) и В (в), полученных кристаллизацией из расплава (1), и из растворов в декалине с концентрацией 70 (2) и 40 мас. % (3). Светлые точки соответствуют  $T_{\sigma_T}$ . Сплошные и штриховые линии – аппроксимации зависимостей 1 и 2 соответственно.

и увеличиваются длина складки и свободная энергия ламелярной поверхности.

Было также установлено [11, 20, 22], что свободная поверхностная энергия может в определенной степени характеризовать состояние ламелярной поверхности складывания; линейные макромолекулярные цепи более склонны к упорядоченному складыванию по сравнению с разветвленными цепями [23]. Исходя из этого, можно предположить, что уменьшение концентрации раствора и содержания ответвлений спо-

собствуют упорядоченному складыванию макромолекулярных цепей.

Сравнивая образцы ПЭ, закристаллизованные из расплава [24] и раствора [25], можно видеть, что межфазная область в образцах, кристаллизующихся из расплава, толще, чем в монокристаллах ПЭ, полученных из раствора. Поэтому представляется, что в ПЭ и сополимерах этилена, кристаллизующихся из раствора, межфазные области не только более упорядоченные, но и более тонкие.

Температурная зависимость истинного предела текучести приведена на рис. 1. Видно, что производная истинного предела текучести  $\sigma_T$  по температуре  $T$   $\Delta\sigma_T/\Delta T$  не является постоянной во всем изученном диапазоне температур. На зависимостях  $\sigma_T(T)$  для каждого материала можно выделить два участка: область высоких значений  $\Delta\sigma_T/\Delta T$  (при низких температурах) и область низких значений  $\Delta\sigma_T/\Delta T$  (при высоких температурах). В каждой из этих областей рассматриваемые зависимости аппроксимируются прямыми линиями.

Из рис. 1 также следует, что существуют значения  $\sigma_T$ , лежащие выше аппроксимирующих прямых (светлые точки).

В табл. 2 представлены найденные из рис. 1 значения температуры  $T_T$ , при которых происходит изменение величины  $\Delta\sigma_T/\Delta T$ , температуры  $T_{\sigma_T}$  (или примерный температурный диапазон), соответствующие значениям  $\sigma_T$ , лежащим выше аппроксимирующих прямых, а также разности значений  $\Delta\sigma_T/\Delta T$  в области низких и высоких температур. Кроме того, в табл. 2 приведены величины температуры  $\beta$ -релаксационного перехода  $T_\beta$  и  $T_\epsilon$ , найденные ранее [11, 21, 22] из температурной зависимости деформации.

Из данных табл. 2 видно, что  $T_{\sigma_T}$  в целом удовлетворительно коррелирует с  $T_\beta$ . Как указано во "Введении",  $\beta$ -релаксационный переход связан с движением звеньев цепей, расположенных в межфазной области на границе раздела между кристаллической и аморфной фазами на ламелярной поверхности [9]. При нагревании полимера до  $T_\beta$  становится возможным движение звеньев макромолекул в межфазной области, однако оно требует затрат дополнительной энергии. При дальнейшем нагревании вклад промежуточной фазы в процесс переноса приложенного извне напряже-

Таблица 2. Деформационные и релаксационные характеристики сополимеров этилена и 1-гексена

Образец	Концентрация кристаллизационного раствора, мас. %	Изменение величины $\Delta\sigma_T/\Delta T$	$T_{\sigma_T}$ , °C	$T_T$ , °C	$T_\epsilon$ , °C	$T_\beta$ , °C
А	40	—	-20	—	-20	-33
	70	0.7888	-20	-23	-20	-27
	100	0.5784	-20	-25	-60	-32
Б	40	—	—	—	—	-70
	70	0.3795	-60	-20	0	-46
	100	0.3158	0...-20	—	-20	-23
В	40	—	—	—	—	-68
	70	0.3510	0...-40	-24	0	-64
	100	0.2884	-20	—	+20	-28

ния быстро уменьшается, так как эта фаза менее упорядочена и характеризуется большим свободным объемом (по сравнению с кристаллической фазой) и, как следствие, быстрее размягчается при нагревании. Таким образом, вклад промежуточной фазы в процесс текучести наиболее заметен в районе  $T_\beta$  и проявляется в виде небольшого "скачка" на температурной зависимости  $\sigma_T$  при температуре  $T_{\sigma_T}$ .

Наблюдаемое в области  $T_\beta$  увеличение производной  $\Delta\sigma_T/\Delta T$  при понижении температуры можно объяснить следующим образом. Выше  $T_\beta$  основной вклад в предел текучести вносит кристаллическая фаза, так как промежуточная фаза в этих условиях "мягкая" и не оказывает значительного сопротивления прилагаемой нагрузке, хотя и вносит большой вклад в деформацию текучести. Ниже  $T_\beta$  вклад затвердевшей промежуточной фазы становится значительным, и она начинает участвовать в процессе переноса напряжения наряду с кристаллической фазой. Это, по-видимому, и обуславливает рост  $\Delta\sigma_T/\Delta T$  с уменьшением температуры. Кроме того, промежуточная фаза, характеризующаяся более высокими значениями свободного объема, является более чувствительной к изменению температуры, чем кристаллическая фаза. Это тоже вносит вклад в увеличение  $\Delta\sigma_T/\Delta T$  ниже  $T_\beta$ .

Данные табл. 2 также указывают на то, что изменение производной  $\Delta\sigma_T/\Delta T$  уменьшается при переходе от образца А, имеющего меньшую степень кристалличности, к более кристалличному образцу В. Та же тенденция наблюдается и тогда, когда степень кристалличности одного и того же сополимера изменяется путем вариации его начальной концентрации в растворе, из которого

происходит кристаллизация. При этом изменяются доля и упорядоченность промежуточной фазы, которые, как было показано ранее [11, 20, 22], опосредованно характеризуются соответствующим изменением свободной энергии ламелярной поверхности.

В случае образца В длина складки ламелей и степень кристалличности значительно выше, чем у образцов А и Б, а свободная энергия ламелярной поверхности гораздо ниже. Следовательно, в данном случае роль промежуточной фазы в процессе текучести минимальна. Как следствие, большого изменения  $\Delta\sigma_T/\Delta T$  в этом случае не наблюдается.

Температура, при которой изменяется производная истинного предела текучести по температуре.  $T_T$  не могла быть надежно измерена для всех трех образцов, закристаллизованных из раствора с начальной концентрацией 40 мас.%, а также для образцов Б и В, закристаллизованных из расплава (вследствие наличия резкого скачка между аппроксимирующими прямыми, соответствующими двум областям значений  $\Delta\sigma_T/\Delta T$ ). В тех случаях, когда  $T_T$  была определена, диапазон, в котором она находится (0...-40°C), в целом удовлетворительно коррелирует с температурой перехода  $T_\epsilon$ , полученной из графиков зависимости деформации в точке текучести от температуры [21]. Это неудивительно, если учесть, что ранее для сополимеров этилена и 1-гексена Brooks с сотрудниками показали [4], что  $T_\epsilon$  в целом соответствует началу процесса текучести и обусловлена ориентацией ламелей, на которую значительное влияние оказывает состояние "промежуточной" фазы.

Автор выражает большую благодарность Dr. Nicholas Brooks (Faraday Plastics, Rapra Technology Ltd., Шобури, Шропшир, Великобритания) за его консультации при постановке задачи и помощь при выполнении настоящего исследования, а также Dr. Christine Adams и Dr. Paul Unwin (IRC in Polymer Science and Technology, Leeds University, Великобритания) за помощь в проведении экспериментов методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brooks N.W., Duckett R.A., Ward I.M. // *Polymer*. 1992. V. 33. № 9. P. 1872.
2. Popli R., Mandelkern L. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1987. V. 25. № 11. P. 441.
3. Brooks N.W., Duckett R.A., Ward I.M. // *J. Rheol. B.* 1995. V. 39. № 2. P. 425.
4. Brooks N.W., Unwin A.P., Duckett R.A., Ward I.M. // *J. Macromol. Sci. B.* 1995. V. 34. № 1. P. 29.
5. Darras O., Seguela R., Rietsch F. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1992. V. 30. № 4. P. 349.
6. Galeski A., Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 3. P. 1158.
7. Gaucher-Miri V., Seguela R. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 4. P. 1158.
8. Takayanagi M. // *Proc. Forth Int. Congr. Rheol.* / Ed. by Lee E.H., Copley A.L. New York: Interscience. 1965. Pt 1. P. 161.
9. Popli R., Glotin M., Mandelkern L. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1984. V. 22. № 7. P. 407.
10. Boyd R.H. // *Polymer*. 1985. V. 26. № 3. P. 323.
11. Sirotkin R.O., Brooks N.W. // *Polymer*. 2001. V. 42. № 24. P. 9801.
12. McCrum N.G., Read B.E., Williams G. *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*. London: Wiley, 1967.
13. Stachurski Z.H., Ward I.M. // *J. Polym. Sci. A 2*. 1968. V. 6. № 6. P. 1083.
14. Stachurski Z.H., Ward I.M. // *J. Polym. Sci. A 2*. 1968. V. 6. № 11. P. 1817.
15. Stachurski Z.H., Ward I.M. // *J. Macromol. Sci. B.* 1969. V. 3. № 3. P. 445.
16. Matthews R.G., Unwin A.P., Ward I.M., Capaccio G. // *J. Macromol. Sci. B.* 1999. V. 38. № 1. P. 123.
17. Matthews R.G., Ward I.M., Capaccio G. // *J. Mater. Sci.* 1999. V. 34. № 12. P. 2781.
18. Brooks N.W., Duckett R.A., Ward I.M. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1998. V. 36. № 12. P. 2177.
19. Matthews R.G., Ward I.M., Capaccio G. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1999. V. 37. № 1. P. 51.
20. Sirotkin R.O., Brooks N.W. // *Polymer*. 2001. V. 42. № 8. P. 3791.
21. Сироткин P.O. // *Высокомолек. соед. А*. 2005. Т. 47. № 3. С. 473.
22. Сироткин P.O., Сироткин O.C. // *Высокомолек. соед. Б*. 2005. Т. 47. № 8. С. 1545.
23. Darras O., Seguela R. // *Polymer*. 1993. V. 34. № 14. P. 2946.
24. Kuwabara K., Kaji H., Horii F., Bassett D.C., Olley R.H. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 30. P. 7516.
25. Mandelkern L. // *Faraday Disc. Chem. Soc.* 1979. № 68. P. 454.

## The Effect of Supramolecular Structure on Deformation and Relaxation Transitions in Ethylene-1-Hexene Copolymers Crystallized from Solution

R. O. Sirotkin

Kazan State Energy University,  
ul. Krasnosel'skaya 51, Kazan, 420066 Tatarstan, Russia

**Abstract**—Structure and mechanical properties of three samples based on ethylene-1-hexene copolymers prepared by crystallization from decalin solutions were studied. The rate of decrease in the true yield stress was shown to depend on temperature. This behavior was assumed to be due to the involvement in deformation of the “intermediate phase” that is located at the lamellar surface between the crystalline and amorphous phases.