

СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА

УДК 541.64:539.3:536.7

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ДЕФОРМАЦИИ
НИЗКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭТИЛЕНОКТЕНОВ

© 2019 г. Н. П. Бессонова^{а,*}, С. В. Крашенинников^а, М. А. Щербина^б, С. Н. Чвалун^б

^аАкционерное общество “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, Россия

^бИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

* e-mail: besson@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 28.11.2018 г.

После доработки 30.01.2019 г.

Принята к публикации 14.02.2019 г.

Методом деформационной калориметрии, основанным на одновременной прецизионной регистрации механических и тепловых эффектов, проведено исследование механизма одноосной деформации низкокristаллических сополимеров этилена с октенем ($\alpha = 4\text{--}18\%$), характеризующихся уникальными деформационно-прочностными свойствами. Установлено, что изменения внутренней энергии играют существенную роль при деформации исследованных сополимеров. Определены изменения энтропии и внутренней энергии при деформации. Оценены внутри- и межмолекулярные энергетические вклады, показано, что их соотношение формируется как уровнем кристалличности, так и величиной деформации. Обнаружено, что на начальном этапе деформации преобладают возрастающие с увеличением кристалличности межмолекулярные изменения, связанные с разрушением исходной структуры, а область больших деформаций контролируется внутрицепными конформационными переходами, происходящими в аморфных областях. Анализ межмолекулярных энергетических изменений, включая циклические, продемонстрировал отсутствие интенсивных эффектов, обычно вызываемых кристаллизацией под напряжением, однако возможность протекания упорядочения невысокого порядка не следует исключать.

DOI: 10.1134/S2308112019040035

ВВЕДЕНИЕ

Регулируемый синтез этилен-октеновых сополимеров на металлоценовых катализаторах дает возможность получать широкий спектр материалов от пластиков до низкокristаллических каучуков. Данные сополимеры представляют уникальную возможность проследить за эволюцией физико-механических свойств (в том числе и деформационного поведения) при последовательном изменении степени упорядочения на объектах с одним и тем же химическим строением. Такие исследования являются важными для установления фундаментальных закономерностей, определяющих соотношение “структура–свойство”, знание которых необходимо для создания материалов с заданными характеристиками. Структурно-механические аспекты деформационного поведения полимеров различной кристалличности вызывают большой интерес [1–6]. По данному рентгеноструктурному анализу, низкокristаллические полиэтилен-октены представляют собой гетерогенные системы с дефектными орторомбическими ламеллярными кристаллитами, а также псевдо-

гексагональными бахромчато-мицеллярными структурами, включающими в себя боковые ответвления. При увеличении концентрации боковых цепей плотность образцов уменьшается вместе с количеством ламеллярных кристаллитов, в то время как доля мезофазы увеличивается [3, 4]. Содержание октеновых звеньев существенно влияет и на физико-механические свойства сополимеров. Растяжение образцов плотностью выше 0.870 г/см^3 неоднородно и сопровождается образованием шейки, тогда как деформация образцов меньшей плотности имеет каучукоподобный характер (рис. 1, 2) [3]. Согласно современным представлениям, способные к большим обратимым деформациям низкокristаллические полиолефины можно рассматривать в качестве полимерных сеток, в которых кристаллиты выполняют роль физических узлов. Оказалось, что использование модельных подходов – ограниченной растяжимости полимерных цепей Ховарда [7], фиксированных и скользящих узлов сетки молекулярных зацеплений [8], – позволяет адекватно описывать упругие деформации полимер-

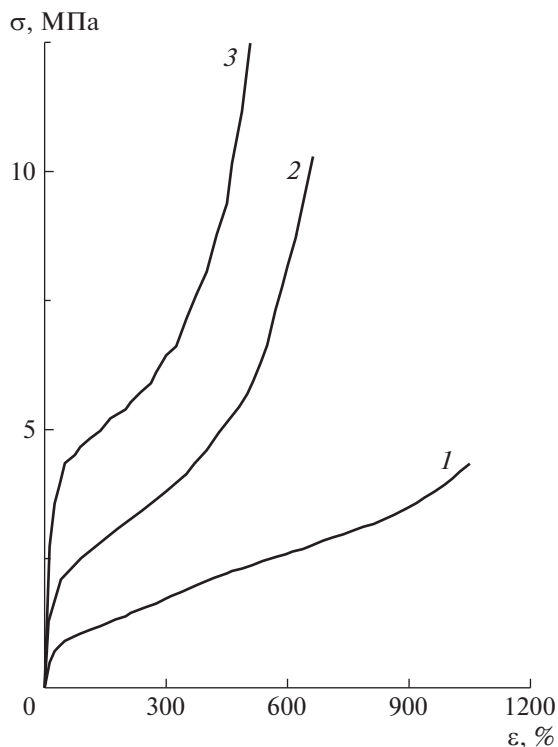


Рис. 1. Кривые растяжения сополимеров ПЭ-57 (1), ПЭ-68 (2) и ПЭ-82 (3).

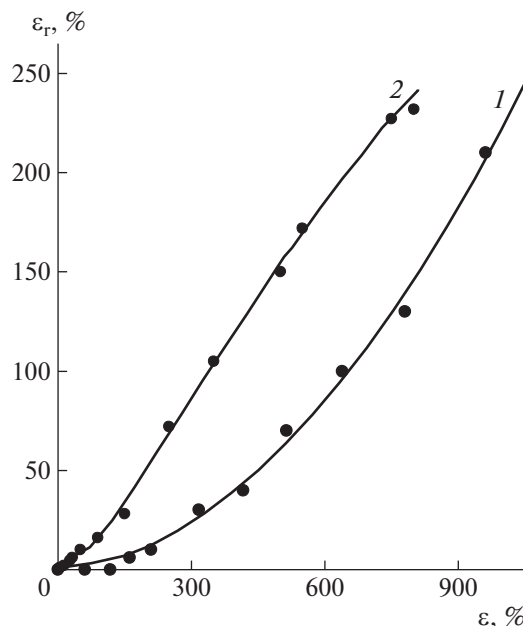


Рис. 2. Зависимость остаточной деформации от удлинения: 1 – ПЭ-57, 2 – ПЭ-68.

ных систем. Важно отметить, что в обеих указанных моделях учитывается только энтропийная составляющая свободной энергии, тогда как энергетические изменения практически считаются пренебрежимо малыми и не рассматриваются. Исследование термодинамики деформации методом деформационной калориметрии дает возможность определения как энтропийных, так и энергетических изменений при деформации полимеров [9, 10]. В сочетании со структурным анализом это позволяет получать важную информацию о механизме деформации полимерных систем [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводили на этилен-октеновых сополимерах плотностью 0.857 (ПЭ-57), 0.863 (ПЭ-63), 0.868 (ПЭ-68) и 0.882 г/см³ (ПЭ-82) производства “Dow Chemical Co.”, степень кристалличности которых составляла 4, 10, 12 и 18% соответственно. Пленочные образцы получали прессованием при 165–175°C с последующим медленным охлаждением. Для анализа температуры переходов использовали дифференциальный сканирующий микрокалориметр ДСК-7 (“Perkin-Elmer”, США). Образцы исследовали в интервале температуры от –100 до –120°C при скорости сканирования 20 град/мин. Анализ тер-

модинамики одноосной деформации осуществляли по результатам, полученным методом деформационной калориметрии с одновременной регистрацией тепловых и механических эффектов при комнатной температуре. Чувствительность тепловых измерений составляла 2×10^{-7} Дж/с. Образцы с рабочей длиной 10–30 мм растягивали и сокращали в калориметре [9, 11] со скоростью 11 мм/мин при ступенчатом наращивании удлинения до 400–600%, чередуя растяжение и сокращение с промежутками для полной фиксации теплового эффекта.

Из экспериментальных значений механической работы W и тепловых эффектов Q определяли изменение внутренней энергии ΔU , т.е. $(\Delta U)_{P,T}$, а также долю энергетических изменений $(\Delta U/W)_{P,T}$ при заданной деформации. Согласно уравнению (1), полученному на основании статистической теории высокоэластичности [10], вычисляли значение энергетической составляющей – доли внутримолекулярных энергетических изменений $(\Delta U/W)_{V,T}$, являющейся важной характеристикой молекулярных цепей:

$$\left(\frac{\Delta U}{W}\right)_{V,T} = \left(\frac{\Delta U}{W}\right)_{P,T} - \frac{2\alpha T}{\lambda^2 + \lambda - 2} \tag{1}$$

Второе слагаемое уравнения (1), зависящее от степени деформации λ и объемного коэффициента теплового расширения нерастянутого образца α , представляет собой вклад межмолекулярных энергетических изменений. Для гауссовых полимерных сеток энергетическая составляющая

сочетается с температурным коэффициентом невозмущенных размеров молекул соотношением:

$$\left(\frac{\Delta U}{W}\right)_{V,T} = T \left(\frac{d \ln \langle r^2 \rangle_0}{dT} \right)_{V,T} \quad (2)$$

Изменения внутренней энергии $(\Delta U)_{V,T}$, связанные с конформационной перестройкой, определяли с помощью выражения:

$$(\Delta U)_{V,T} = W_{\text{экср}} \left(\frac{\Delta U}{W} \right)_{V,T} \quad (3)$$

Таким образом, экспериментальное определение энергетических эффектов деформации позволяет рассчитать значения внутримолекулярных конформационных $(\Delta U)_{V,T}$ и межмолекулярных $(\Delta U)_{\Delta V}$ изменений внутренней энергии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ДСК показано, что плавление исследуемых сополимеров происходит в широком температурном интервале существенно ниже плавления гомополимера, практически сразу после низкотемпературного расстекловывания (рис. 3; табл. 1). Так, при уменьшении плотности высокотемпературная часть плавления смещается к более низким значениям температуры, при этом падает и кристалличность, что вызвано повышением дефектности кристаллической структуры. Пики плавления и кристаллизации являются бимодальными из-за наложения эффектов плавления двух типов кристаллитов – ламеллярных орторомбических ($T_{\text{пл}2}$) и псевдогексагональных бахромчатых мицелл ($T_{\text{пл}1}$). По данным рентгеновского рассеяния количество кристаллитов, имеющих орторомбическую структуру, с ростом плотности уменьшается и наблюдается рост доли мезофазной структуры [3]. В табл. 1 приведены суммарные значения тепловых эффектов плавления $Q_{\text{пл.общ}}$, так как отсутствие четких границ эффектов затрудняет их отдельный количественный анализ. В закаленных образцах пики сглаживаются, а их интенсивность уменьшается. Отсутствие пиков кристаллизации на кривых закаленных образцов свидетельствует о достаточно высокой скорости структурирования в сополимерах. Кривые охлаждения характеризуются интенсивным узким высокотемпературным пиком, за которым следует широкое низкотемпературное плечо.

Важно также отметить, что для исследований методом деформационной калориметрии были использованы только медленно охлажденные образцы, поскольку структура закаленных образцов нестабильна.

Исследование термодинамики деформации сополимеров этилена с октеном показало, что их начальное растяжение сопровождается поглоще-

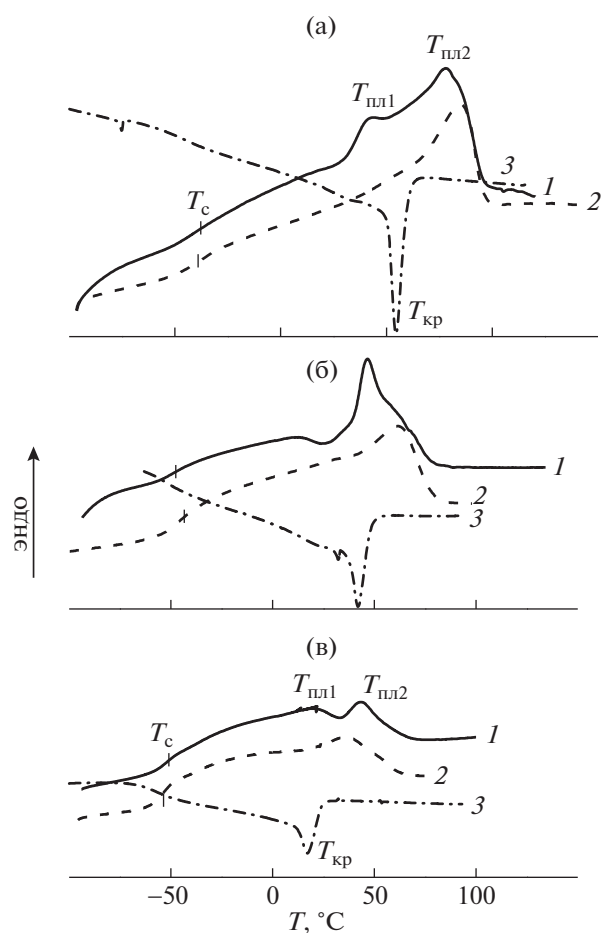


Рис. 3. ДСК-кривые сополимеров ПЭ-82 (а), ПЭ-68 (б), ПЭ-57 (в) исходного и закаленного образцов (1, 2) и при охлаждении (3).

нием тепла и ростом внутренней энергии. При деформации 50–100% знак теплового эффекта меняется, значение ΔU также становится отрицательным и при дальнейшем растяжении его абсолютная величина растет (рис. 4). Увеличение плотности образцов приводит к повышению значений $|\Delta U|$, $|Q|$, $|W|$.

Из полученных данных были определены значения энергетических составляющих и температурных коэффициентов невозмущенных размеров молекул (табл. 2). Следует отметить, что полученные значения $(\Delta U/W)_{V,T}$ по абсолютной величине превышают соответствующее значение (–0.45) для гомополимера [9] и возрастают с понижением плотности, что свидетельствует о повышении конформационного барьера с увеличением числа гексеновых ответвлений. Используя уравнение (3), было проведено разделение изменений внутренней энергии на конформационные и межмолекулярные, отражающие изменение объема и структурные перестройки (рис. 5). На рисунке видно, что на начальных этапах растяже-

Таблица 1. Параметры перехода исходных (числитель) и закаленных (знаменатель) образцов низкокristаллических сополимеров

Образец	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{пл1}, ^\circ\text{C}$	$T_{пл2}, ^\circ\text{C}$	$Q_{пл.общ}, \text{Дж/г}$	$T_{кр}$ при охлаждении, $^\circ\text{C}$	$Q_{кр}$ при охлаждении, Дж/г
ПЭ-57	-52/-55	17/-	43/37	22/17	17	25
ПЭ-63	-46/-47	15/-	46/50	33/25	16 (пл), 31	25
ПЭ-68	-47/-45	15/31	46/62	49/33	23 (пл), 42	32
ПЭ-82	-39/-40	42/-	78/84	79/54	32 (пл), 55	50

Примечание. Плечо пика кристаллизации – пл.

ния межмолекулярные изменения внутренней энергии имеют положительные значения для всех образцов и по абсолютной величине превышают отрицательные значения внутримолекулярных изменений. Рост кристалличности сополимера усиливает этот эффект. Таким образом, при малых деформациях во всех сополимерах преобладают межмолекулярные процессы, по-видимому, обусловленные разрушением исходной структу-

ры, что согласуется также с наличием остаточной деформации, увеличивающейся с повышением степени растяжения и плотности (см. рис. 2). С ростом удлинения основная роль в энергетических изменениях переходит к внутримолекулярным процессам, отражающим изменения в аморфных областях полимера, *транс-гош*-переходам, приводящим к эффективному растяжению макромолекул, что совпадает с рентгеновскими

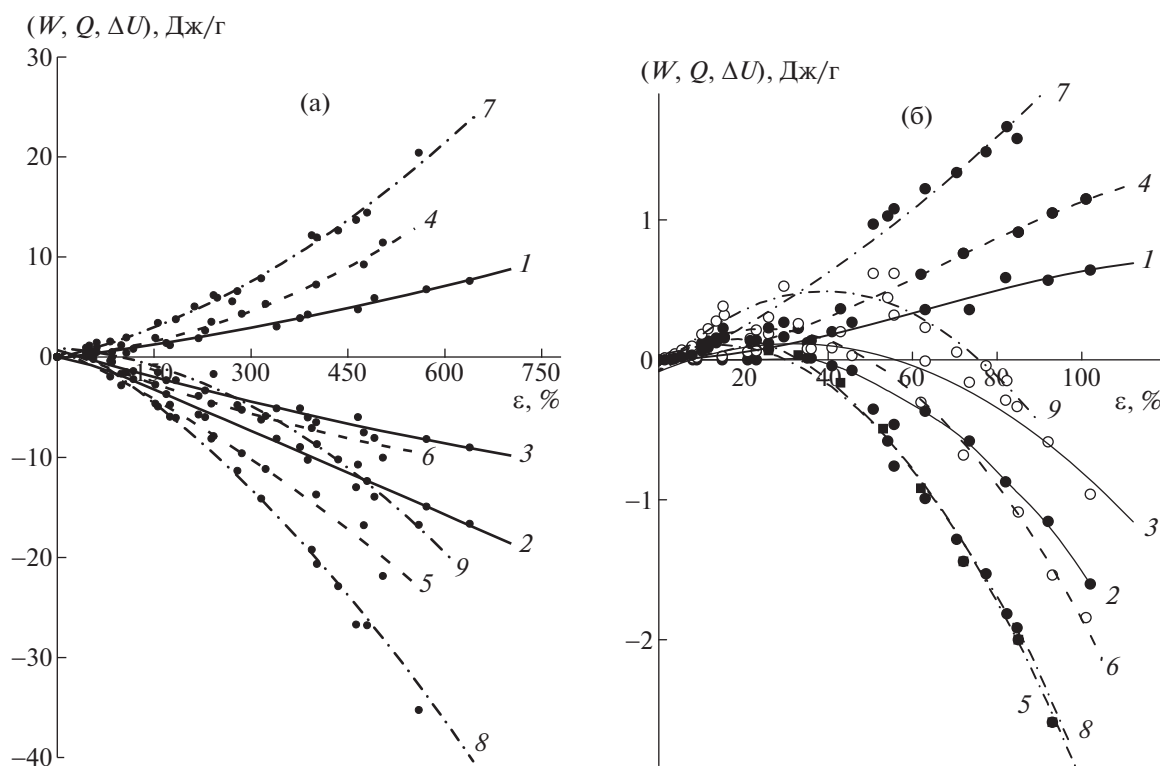


Рис. 4. Деформационные зависимости термодинамических параметров W (1, 4, 7), Q (2, 5, 8), ΔU (3, 6, 9) сополимеров ПЭ-57 (1–3), ПЭ-63 (4–6), ПЭ-68 (7–9) при больших (а) и малых (б) удлинениях.

данными [3]. Наибольшие внутримолекулярные изменения наблюдаются в образце ПЭ-68, при этом величины $(\Delta U)_{\Delta V}$ существенно уступают конформационным изменениям (например, при 500% –3 против –13 Дж/г). В ПЭ-57 значения $(\Delta U)_{\Delta V}$ минимальны (<0.5 Дж/г), отражая его низкую кристалличность и малую способность к структурированию. В образцах ПЭ-63 и ПЭ-82 при повышенных удлинениях значения $(\Delta U)_{\Delta V}$ положительные и немного больше, чем в ПЭ-57. Так, в образце ПЭ-63 при 500% они достигают +4 Дж/г, тогда как в ПЭ-82 составляют +1 Дж/г.

Для изучения влияния температуры на термодинамические параметры деформации образцов ПЭ-68 и ПЭ-57 были выполнены исследования при 30°C. Согласно данным ДСК, при этой температуре сохраняется присутствие орторомбической фазы в обоих образцах. Результаты продемонстрировали (рис. 6), что повышение температуры от 20 до 30°C вызывает небольшое понижение основных параметров (W , Q и ΔU), сохраняя общий характер их деформационных зависимостей. Для ПЭ-68 понижение составляет 10–20%, для ПЭ-57 8–12%. Значения энергетических составляющих для обоих сополимеров практически не изменяются.

Для образцов ПЭ-57 и ПЭ-68 был также проведен анализ термодинамических параметров, полученных при повторном растяжении. Установ-

Таблица 2. Энергетические составляющие и температурный коэффициент невозмущенных размеров молекул полиэтилен-октенов

Образцы	$(\Delta U/W)_{V,T}$	$d \ln \langle r^2 \rangle_0 / dT, \times 10^3$
ПЭ	–0.45	–1.53
ПЭ-82	–0.55	–1.89
ПЭ-68	–0.65	–2.18
ПЭ-63	–0.90	–3.20
ПЭ-57	–1.30	–4.36

лено, что для данных сополимеров эти параметры превышают соответствующие параметры первичной деформации (рис. 7а). Такие особенности противоречат изменениям, сопровождающим обычно силовое размягчение типичных термоэластопластов [10], и свидетельствуют о том, что протекающие на ранних стадиях растяжения термоэластопластов процессы разрушения доменной структуры, приводящие к высвобождению каучуковой деформации, не характерны для первичного растяжения исследуемых сополимеров. При этом, как и во многих термоэластопластах,

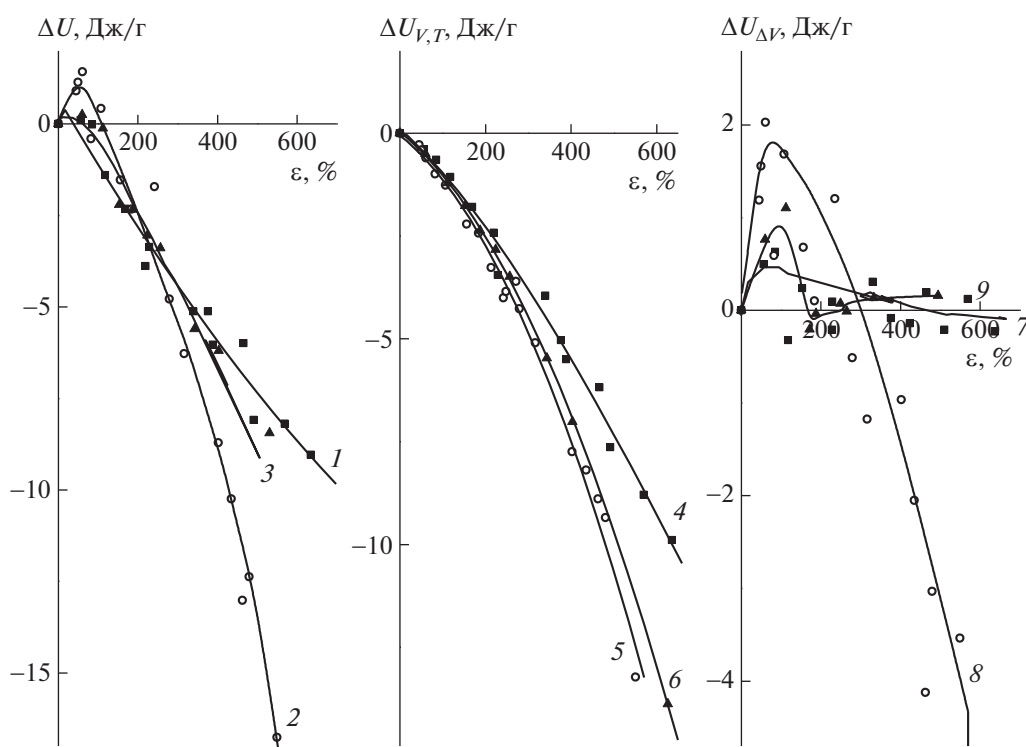


Рис. 5. Деформационные зависимости термодинамических параметров ΔU (1–3), $\Delta U_{V,T}$ (4–6), $\Delta U_{\Delta V}$ (7–9) сополимеров ПЭ-57 (1, 4, 7), ПЭ-68 (2, 5, 8), ПЭ-82 (3, 6, 9).

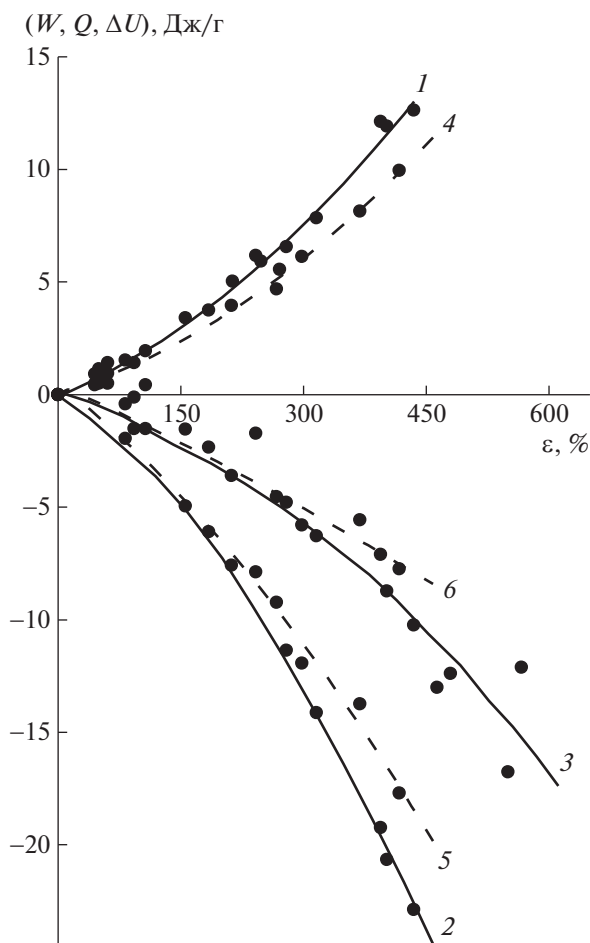


Рис. 6. Деформационные зависимости работы (1, 4), теплоты (2, 5) и изменений внутренней энергии (3, 6) растяжения ПЭ-68 при 20 (1–3) и 30°C (4–6).

наблюдается отсутствие начальных тепловых и энергетических эндо-эффектов, сопровождающих их первичную деформацию. В сополимерах также не наблюдается характерного для полиэтилена и других пластиков процесса ориентационной вытяжки с образованием шейки и выделением большого количества тепла. При повторном растяжении образца ПЭ-68 было обнаружено увеличение отрицательного значения энергетической составляющей $(\Delta U/W)_{V,T}$ от -0.65 до -0.90 , тогда как в ПЭ-57 оно практически не изменилось. Расчет внутри- и межмолекулярных составляющих внутренней энергии показал (рис. 7б), что при вторичном растяжении ПЭ-57 эти отрицательные по знаку вклады сравнимы по величине, тогда как в ПЭ-68 внутримолекулярный вклад существенно превосходит межмолекулярную составляющую, значение которой колеблется около нуля, отличаясь от характера изменений $\Delta U_{V,T}$ при первичном растяжении.

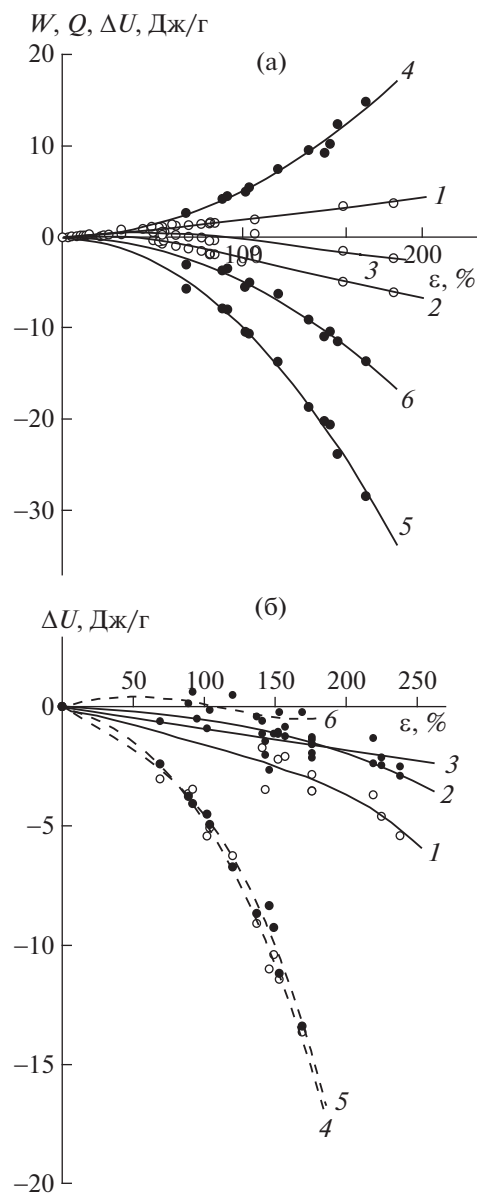


Рис. 7. Деформационные зависимости термодинамических параметров растяжения: а – первичного (1–3) и повторного (4–6) ПЭ-68 при W (1, 4), Q (2, 5), ΔU (3, 6); б – повторного ПЭ-57 (1–3) и ПЭ-68 (4–6) при ΔU (1, 4), $\Delta U_{V,T}$ (2, 5), $\Delta U_{\Delta V}$ (3, 6).

Анализ термодинамических параметров при сокращении образцов и сравнение с параметрами растяжения продемонстрировали, что работа и теплота сокращения по абсолютной величине меньше параметров растяжения, причем с повышением плотности образцов эта разница возрастает. Следует отметить, что при сокращении сохраняется инверсия знаков теплового эффекта и ΔU в области малых деформаций. Различия в абсолютных значениях изменений внутренней энергии растяжения (ΔU_p) и сокращения (ΔU_c) не велики и достаточно хорошо различаются только

в ПЭ-68 ($\Delta U_p > \Delta U_c$), причем, если в ПЭ-82 соотношение этих параметров в основном противоположное, то в ПЭ-57 (за исключением начальной области деформации) и ПЭ-63 их значения малы и $\Delta U_p \geq \Delta U_c$. Эти факты можно связать с интенсивностью образования новых узлов сетки зацеплений в процессе растяжения. Здесь важно отметить, что указанные эффекты не велики по абсолютной величине, что и позволяет успешно применять энтропийные модели к деформации сеток низкокристаллических сополимеров этилена с октенем.

На основании характеристик, полученных при растяжении и сокращении, были определены деформационные зависимости параметров за цикл “растяжение–сокращение”. Соотношение изменений внутренней энергии при растяжении и сокращении определяет отличный характер их изменений за цикл в разных образцах (рис. 8а), что, по-видимому, отражает различия в происходящих при растяжении изменениях структуры, не успевающих отрелаксировать в процессе сокращения. Такое предположение подтверждается рентгеновскими исследованиями [3, 4], установившими, что ориентация и увеличение доли мезофазной структуры, наблюдаемые при растяжении, могут частично сохраняться при сокращении. Об этом также свидетельствует повышение механических и термодинамических характеристик повторного растяжения. В образцах ПЭ-68 и ПЭ-57 начальные положительные изменения внутренней энергии за цикл ($\Delta U_{\text{ц}}$) переходят в отрицательные, однако в ПЭ-57 они при любых удлинениях на порядок меньше. Для образцов ПЭ-63 и ПЭ-82 значения $\Delta U_{\text{ц}}$ в основном положительны и не превышают 1 Дж/г во всем исследованном интервале деформаций. Изменения $\Delta U_{\text{ц}}$ в ПЭ-68 и ПЭ-57 также показывают, что инициируемые растяжением начальное разрушение структуры и дальнейшее структурирование частично сохраняются при сокращении; в ПЭ-68 этот процесс проходит с большей интенсивностью, что обусловлено его лучшей упорядоченностью как по качеству, так и по количеству. Процессы, протекающие в остальных образцах, либо взаимно компенсируют друг друга, либо успевают отрелаксировать при сокращении. При анализе циклических изменений внутренней энергии исследуемых сополимеров было обнаружено, что при малых (<100%) деформациях их характер и знак достаточно хорошо совпадают с деформационными зависимостями межмолекулярных изменений внутренней энергии ($\Delta U_{\Delta V}$) при растяжении. При этом в ПЭ-68 они по величине превышают изменения межмолекулярных параметров, а в ПЭ-63 (до 400%) и ПЭ-82 также находятся в области положительных значений. Различие прослеживается только в случае ПЭ-57, при больших

циклических деформациях которого наблюдаются отрицательные изменения $\Delta U_{\text{ц}}$, тогда как значения $\Delta U_{\Delta V}$ существенно меньше и близки к нулю. Изучение энергетических изменений при циклической деформации было дополнено рассмотрением деформационной зависимости параметра ($\Delta U_{\text{ц}}/W_p$), представляющего собой долю изменений внутренней энергии за цикл в работе растяжения. Анализ таких зависимостей обнаружил их одинаковый характер для всех исследуемых сополимеров (рис. 8б). Оказалось, что начальные области деформации характеризуются наличием положительного максимума с пиком в области 50–100% (для разных сополимеров), а при дальнейшей деформации (>200%) наблюдается выход на уровень определенных для каждого сополимера значений, знак которых обусловлен знаком $\Delta U_{\text{ц}}$, при этом соотношение величин этого уровня для сополимеров аналогично соотношению значений $\Delta U_{\text{ц}}$. Для ПЭ-82 и ПЭ-63 значения ($\Delta U_{\text{ц}}/W_p$) выходят на небольшой положительный уровень <0.1, в случае же ПЭ-68 и ПЭ-57 этот уровень отрицательный, причем у ПЭ-68 он в 2 раза больше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования термодинамических параметров деформации показали, что изменения внутренней энергии, несмотря на их небольшие величины, играют существенную роль при деформации низкокристаллических этиленоктеновых сополимеров. В начальной области растяжения преобладают возрастающие с увеличением кристалличности межмолекулярные изменения, по-видимому, связанные с разрушением исходной сетки кристаллитов, а область больших деформаций контролируется изменениями, происходящими в аморфных областях (внутрицепными конформационными переходами). При этом соотношение внутри- и межмолекулярных вкладов определяется как уровнем кристалличности, так и степенью деформации. Наблюдаемые изменения основных термодинамических параметров (W , Q , ΔU , $\Delta U_{V,T}$ и $\Delta U_{\Delta V}$) при деформации сополимеров демонстрируют их достаточно логичную зависимость от этих характеристик. Однако более сложная зависимость деталей этих изменений свидетельствует о возможном наложении различных процессов, связанных с ориентацией и разрушением элементов исходной гетерогенной структуры, а также с процессами формирования и ориентации образующихся фибрилл. Анализ межмолекулярных энергетических изменений, включая циклические, продемонстрировал отсутствие интенсивных эффектов, обычно вызываемых кристаллизацией под напряжением, хотя возможность протекания упорядочения невысо-

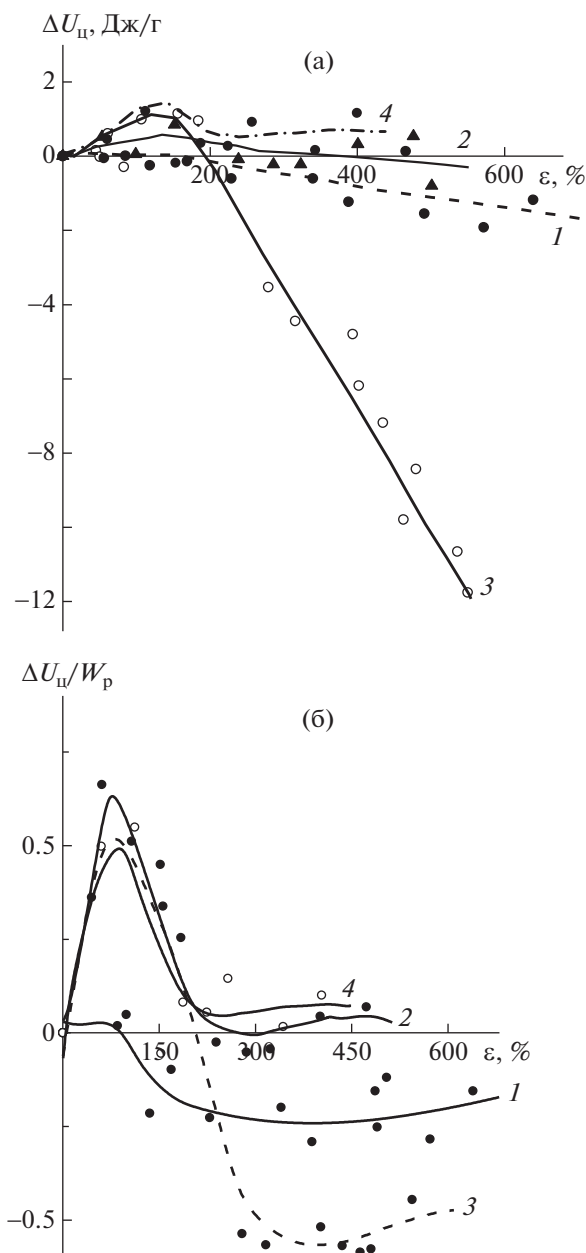


Рис. 8. Деформационные зависимости изменений за цикл внутренней энергии (а) и $\Delta U_{ц}/W_p$ (б) сополимеров ПЭ-57 (1), ПЭ-63 (2), ПЭ-68 (3), ПЭ-82 (4).

кого порядка, например образования жидких кристаллов, не следует исключать. Анализ энергетических эффектов полиэтилен-октенов, основанный на результатах метода деформационной калориметрии, позволяет получать дополнительную информацию о влиянии степени кристалличности на механизм деформации низкокристаллических систем и вносит существенный вклад в детальное понимание этого процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 17-03-00722) и Российского научного фонда (код проекта 14-13-01402).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bensason S., Minick J., Moet A., Chum S., Hiltner A., Baer E.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 7. P. 1301.
2. *Mathot B.F., Scherrenberg R.L., Pijpers M.F.J., Bras W.* // J. Therm. Anal. 1996. V. 46. P. 681.
3. *Selikhova V.I., Neverov V.M., Sinevich E.A., Tikhomirov V.S., Chvalun S.N.* // Polymer Science A. 2005. V. 47. № 2. P. 103.
4. *Androsh R., Blackwell J., Chvalun S.N., Wunderlich B.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 11. P. 3735.
5. *Lianlian Fu, Zhonghua Wu, Yongfeng Men* // Macromolecules. 2013. V. 46. № 3. P. 971.
6. *Hamed Janani, Alamo R.G.* // Polymer. 2016. V. 102. № 8. P. 21.
7. *Haward R.N., Thackray G.* // Proc. R. Soc. Lond. A. 1968. V. 302. P. 453.
8. *Ball R.C., Doi M., Edwards S.F., Warner M.* // Polymer. 1981. V. 22. № 8. P. 1010.
9. *Годовский Ю.К.* Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
10. *Годовский Ю.К.* Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
11. *Бессонова Н.П., Чвалун С.Н.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 6. P.1076.