

На правах рукописи



Мещанкина Марина Юрьевна

**Термоэластопласты на основе олефинов –
структурные изменения и сравнительный анализ
теоретических моделей деформационного поведения**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в лаборатории функциональных полимерных структур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Научный руководитель: **Щербина Максим Анатольевич**
кандидат физико-математических наук

Официальные оппоненты: **Люсова Людмила Ромуальдовна**
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии переработки эластомеров Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова МИРЭА – Российского технологического университета, г. Москва

Новокшонова Людмила Александровна
доктор химических наук, заведующий лабораторией каталитической полимеризации на твердых поверхностях Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико - технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва

Защита состоится «__» мая 2020 года в ____ на заседании Диссертационного совета Д 002.085.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, Профсоюзная улица, 70

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСПМ РАН по адресу: 117393, Москва, Профсоюзная улица, 70, и на сайте института: www.ispm.ru. Текст автореферата размещён на сайте ВАК при Министерстве образования и науки Российской Федерации.

Автореферат разослан «__» _____ 2020 г

Ученый секретарь
диссертационного совета



кандидат химических наук
Солодухин А.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Развитие современного конструкционного и биомедицинского материаловедения требует создания материалов, обладающих уникальным набором характеристик: память на механические воздействия, повышенные демпфирующие свойства, особая температурная зависимость модуля упругости, высокая степень обратимого сокращения при тепловых воздействиях.

Возможным решением этой проблемы является осуществление тонкой настройки физико-механических свойств материала уже на стадии его синтеза. Тип и соотношение формирующих сетки субъединиц необходимо задавать уже на стадии синтеза материала за счет состава системы, вводимых добавок, определения термодинамических условий формирования сетчатых структур и их изменения в процессе переработки и эксплуатации при воздействии внешних условий. Во-первых, в основе управления надмолекулярной структурой лежит выбор между химическим и физическим сеткообразованием или их сочетанием. Сетка химических связей, образованная ковалентными связями, как и сетка, образованная сильными физическими связями с флуктуационной природой, являются необратимыми в отличие от сетки, образованной слабыми нековалентными взаимодействиями с флуктуационной природой. Во-вторых, можно регулировать количество зацеплений между макромолекулами. Увеличение густоты сетки химических связей достигается изменением количества или типа сшивающего агента или интенсивности воздействия, как при радиационном сшивании, а для сетки физических связей изменением количества узлов, например, за счет введения большего количества взаимодействующих групп или частиц. В-третьих, можно регулировать надмолекулярную структуру за счет изменения типа фазового разделения, получая структуру в интервале от мелкодисперсной до грубогетерогенной.

Например, одно из важных достижений современной химии полиолефинов – использование металлоценовых катализаторов, позволяет регулировать не только молекулярные характеристики полимеров: молекулярная масса (ММ), полидисперсность и т.п., но и их молекулярную структуру: изменять тип и количество боковых групп в полиэтилене (ПЭ), вводить различные стереоизомеры в полипропилен (ПП) – как изотактический (иПП), так и синдиотактический, и т.д. Полученные таким образом композиционно однородные полимеры характеризуются широким спектром механических свойств и различной надмолекулярной структурой. Роль узлов трехмерной сетки в них выполняют небольшие кристаллиты, в то время как основная доля полимера находится в высокоэластическом состоянии. При низкой кристалличности (<15%) и, соответственно, малой концентрации узлов сетки

молекулярных зацеплений, материалы ведут себя как типичные эластомеры. Для полимеров же с более высокой кристалличностью характерным является упругопластическое поведение. Изменение концентрации узлов сетки молекулярных зацеплений можно осуществлять введением дефектов различного типа и природы. Таким образом, представляется возможным осуществление рационального дизайна полимерных материалов с заданными физико-механическими свойствами.

Степень разработанности темы. Значительный интерес к исследованию структуры низкокristаллических полиолефинов обусловлен их необычными свойствами, поэтому изучению сополимеров этилена и альфа-олефинов посвящено большое количество работ. Так, было обнаружено, что в зависимости от концентрации октеновых звеньев наблюдается изменение морфологии от ламелярной до бахромчато-мицеллярной. Механическое поведение таких систем хорошо описывается моделью с двумя типами узлов сетки зацеплений: лабильными (мицеллярные кристаллы) и более устойчивыми (складчатые ламелярные кристаллы). Очень информативными оказались структурные исследования вытянутых образцов сополимеров этилена с октеном в изометрических условиях. Было обнаружено, что при больших деформациях происходит рост кристалличности до 50% за счет ориентационной кристаллизации дефектных кристаллов предположительно гексагональной симметрии. Однако важнейшие вопросы о типе упаковки цепей в бахромчато-мицеллярных кристаллах, о механизме их кристаллизации, об истинной степени кристалличности и многие другие остаются по-прежнему нерешенными. Недостаточно исследована структура сверхразветвленных полиэтиленов и тем более низкокristаллического полипропилена. В то же время сравнение полученных данных должно прояснить многие из поставленных вопросов, и в первую очередь о надмолекулярной структуре, отвечающей превращению эластомера в термопласт.

Сегодня появились принципиально новые возможности получения качественно более глубоких представлений о связи химической и надмолекулярной структуры полиолефинов с их механическим поведением, что связано с развитием уникальных методик исследования структуры и свойств исходных образцов, расширением ассортимента образцов полиолефинов и методической возможностью широко варьировать их надмолекулярную структуру. Полагаем, что мы имеем исключительную возможность для постановки такого систематического исследования и содержательного его завершения.

Целью настоящей работы является установление взаимосвязи между молекулярным строением стереосополимеров пропилена и сополимеров этилена с α -олефинами с их надмолекулярной структурой и физико-механическим поведением в рамках моделей высокоэластичности. Для решения поставленной научной проблемы необходимо решить ряд **конкретных задач**:

1. изучить деформацию частично кристаллического ПЭ – определить структурные изменения в материале в процессе его растяжения, провести сравнительный анализ теоретических моделей механического поведения;
2. рассмотреть термодинамические аспекты деформации полиэтилена различной кристалличности;
3. исследовать структуру и физико-механические свойства полипропилена различной изотактичности, определить роль различных структурных элементов в механическом поведении материала.

Важным аспектом, определяющим **научную новизну** и оригинальность представленной работы, является применение уникального комплекса методов, включающего в себя структурные, теплофизические и физико-механические исследования. В частности, в рамках структурно-термодинамического подхода, основанного на одновременном измерении структуры и теплофизических характеристик деформации (как эластомеров, так и термопластов) методом деформационной калориметрии, был проведен анализ энтропийного и энергетического эффектов деформации частично-кристаллических полимерных материалов. Кроме того, благодаря оригинальному способу определения текущего поперечного сечения образца, были получены кривые «истинное напряжение – истинная кратность вытяжки», что, в свою очередь позволило применить новейшие теоретические модели деформации полимеров и выявить роль различных структурных элементов в образовании сетки молекулярных зацеплений в них.

Системы на основе сополимеров полиэтилена с α -олефинами, а также иПП с контролируемым количеством стереодефектов, являются новыми и перспективными.

Теоретическая и практическая значимость работы. Проведенные исследования позволят внести существенный вклад в решение фундаментальной проблемы современного материаловедения – развитие научных принципов создания и модификации высокопрочных высокомолекулярных термоэластопластичных материалов с регулируемой молекулярной структурой (молекулярная масса, состав, стереорегулярность) и физико-механическими характеристиками, установлению взаимосвязи между структурой и свойствами полимеров. В результате выполнения работы получены новые данные о

механизме и специфике деформационного поведения термоэластопластичных материалов, что позволит дать научно обоснованные рекомендации по направленному изменению их характеристик.

С теоретической точки зрения, сравнительный анализ структуры, физико-механических и теплофизических свойств частично кристаллических полимерных материалов наряду с применением общих современных теоретических подходов (теория эластичности сеток с топологическими зацеплениями, негауссова статистика полимерных цепей в условиях высокой деформации) к исследованию их деформации, важны для дальнейшего развития фундаментальных представлений о природе и механизме высокоэластичности, и для лучшего понимания взаимосвязи между структурой и свойствами полимерных систем.

Важно отметить, что развитый в настоящей работе подход имеет важную коммерческую составляющую. Она заключается в возможности сравнительно дешевой модификации современных крупнотоннажных полимеров компатибилизацией, путем введения сополимеров, значительно повышающих механические и теплофизические свойства материала и, соответственно, качество промышленного продукта. Актуальность такого подхода подтверждается существенным интересом крупных производителей полимерной продукции (*DSM, Sabic, Toyota*) к исследованиям в представленном направлении.

Методология исследования заключается в исследовании ряда модельных систем, в которых контролируемым образом изменяется один из существенных параметров – кристалличность материала. Применение представительного набора **методов исследования** (рентгеноструктурный анализ в больших и малых углах, дифференциальная сканирующая калориметрия, дифференциальная калориметрия, механический анализ), а также моделей механического поведения (Муни-Ривлина, Ховарда, Арруды-Бойс, скользящих узлов сетки зацеплений) позволило решить задачи, поставленные перед настоящей диссертацией:

Положения, выносимые на защиту:

1. Контролируемое введение дефектов в макромолекулярные цепи кристаллизующихся полимеров (стереодефекты в изотактическом полипропилене, короткие боковые заместители в полиэтилене непосредственно в процессе их синтеза является перспективным средством плавной настройки кристалличности материала полученных материалов, их надмолекулярной структуры и, соответственно, физических и механических свойств – от мягких эластомеров до жестких пластиков.

2. Современные теоретические модели упругости, разработанные для описания деформации эластомеров и основанные на учете энтропии деформации полимерных материалов, хорошо применимы и к частично кристаллическим полимерам с кристалличностью, составляющей по крайней мере 60%. Деформация таких материалов требует значительной работы для перестройки кристаллической структуры полимера, однако значительные тепловые эффекты имеют место лишь на самых ранних ее стадиях. Именно в этом диапазоне степеней вытяжки для адекватной работы моделей деформации эластомеров необходимо введение дополнительного фактора – модуля податливости Y/λ .

3. Ориентационная деформация образцов ПЭ различной молекулярной массы, а также изотактичного полипропилена, сопровождается на начальной стадии разрушением исходной ламеллярной структуры в результате наклона, проскальзывания и скручивания кристаллитов в области шейки, и одновременного образования фибрилл, структурные характеристики которых определяются как химической структурой полимера, так и условиями процесса деформации. В дальнейшем наблюдается деформация сформированной фибриллярной структуры – наклон и формирование шеврон для полимеров с высокой молекулярной массой или проскальзывания фибрилл и образование трещин для полимера с низкой ММ. Плотность аморфных областей значительно увеличивается из-за появления участков с выпрямленными проходными цепями.

Апробация работы

Исследование прошло апробацию в проектах, поддержанных Российским научным фондом: №14-13-01402 (Новые эластомеры с регулируемыми физико-механическими свойствами и структурой), №19-13-00391 (Модификация сетки молекулярных зацеплений в новых термоэластопластах с регулируемыми физико-механическими свойствами и структурой в широком температурном диапазоне).

Основные результаты диссертационной работы были представлены на ведущих всероссийских и международных конференциях: VII Всероссийской (с международным участием) научной конференции «Физикохимия полимеров и процессов их переработки» (г. Иваново, 2019 г.); XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019 г.); I Всероссийской (с международным участием) Коршаковской конференции «Поликонденсационные процессы и полимеры» (г. Москва, 2019 г.); VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017» (г. Москва, 2017 г.); Европейском полимерном конгрессе (г. Дрезден, Германия, 2015 г.); XXVI Всероссийской конференции «Современная химическая физика»

(г. Туапсе, 2014 г.); IV Международной конференции по коллоидной химии (г. Москва, 2013 г.).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 4 статьи в журналах, входящих в перечень рецензируемых журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, а также 11 тезисов докладов конференций.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, описания объектов и методов исследования, четырех глав с обсуждением результатов работы и заключениями к каждой из них, Выводов диссертации, списка сокращений и условных обозначений, списка иллюстративного материала, постраничного расположения формул, уравнений и выражений, а также списка литературы.

Материалы диссертации изложены на 117 страницах машинописного текста, включают 41 рисунок, 11 таблиц и 158 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности работы, сформулированы ее цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

Литературный обзор включает в себя семь основных разделов.

Сначала рассмотрены структура и состояние сеток молекулярных цепей в полимерных системах, выделены основные параметры, позволяющие охарактеризовать тип и свойства сетчатой структуры.

Во втором разделе введено определение термоэластопластов (ТЭП). Термопластичные эластомеры принадлежат к классу конструкционных пластмасс. Спрос на них возрастает благодаря необычной комбинации свойств: в процессе эксплуатации термоэластопласты ведут себя, как типичные эластомеры, например вулканизированные каучуки, но в отличие от них, при переработке ТЭП ведут себя, как термопласты, а значит, их можно перерабатывать всеми характерными для термопластов способами. Сегменты ТЭП могут быть как аморфными, так и кристаллическими; жесткие блоки должны состоять из полимеров с более высокими температурами плавления или

стеклования, а гибкие – из полимеров с более низкими температурами переходов. Так, температура стеклования гибких блоков должна быть меньше комнатной. Гибкие блоки отвечают за эластические свойства, в то время как жесткие блоки выступают в роли физических поперечных связей. Подобная структура напоминает химически сшитые сетки, но характер взаимодействий в ней чисто энтропийный.

В последующих разделах дан обзор литературы, касающейся тех классов термоэластопластичных полимеров, исследованию которых посвящена настоящая диссертация: показаны принципиальные особенности структуры и механического поведения полиэтилена (раздел 3), описаны ТЭП на его основе (раздел 4). Пятый и шестой разделы литературного обзора посвящены структуре полипропилена (раздел 5) и возможностям контроля стереодефектов в структуре его молекул непосредственно в процессе синтеза (раздел 6). В последнем разделе детализированы особенности поведения класса стерео-блоксополимеров на основе полипропилена.

В главе, посвященной **объектам и методам исследования**, представлены молекулярные характеристики двух групп исследованных в рамках диссертации термоэластопластичных материалов с регулируемой степенью кристалличности. Первая группа – иПП с различной концентрацией атактических дефектов. Вторая группа образцов – материалы на основе ПЭ различной плотности с варьируемой в широких пределах концентрацией боковых ответвлений (сополимеры этилена с бутеном или гексеном).

Кроме того, в главе описаны использованные в работе методы исследования: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК); деформационная калориметрия; физико-механические испытания; рентгеноструктурный анализ в больших и малых углах. В процессе деформирования всех образцов проводили фотографическую съемку образцов, что позволило количественно измерять изменение положения предварительно проставленных чернильных отметок. Специальная процедура обработки снимков позволила определить истинную деформацию и изменение площади сечения деформированных образцов к определенному моменту. При этом предполагали, что допускается расширение куба вдоль каждого главного направления, но куб несжимаем, поэтому $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$. Отметим, что это условие не ограничивает применимость модели к осесимметричным деформациям. Например, при чистом сдвиге $\lambda_1 = \lambda, \lambda_2 = 1, \lambda_3 = \lambda^{-1}$, а при одноосном растяжении $\lambda_1 = \lambda, \lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$.

Таблица 1. Структурные и теплофизические характеристики исследованных образцов изотактического полипропилена*

Образец	[<i>mmmm</i>], %	$M_w \times 10^5$, кг/моль	ρ , г/см ³	ΔH , Дж/г	X_γ , %	K_p , %	K_ρ , %	$K_{\Delta H}$, %
M25-O	25	1.5	0.855	5.0	0	0	6	3
M29-O	29	10	0.854	0	0	0	5	0
M50-O	50	0.8	0.880	54.5	89	38	38	33
M72-O	72	10	0.897	89.1	82	62	59	54
M78-O	78	13	0.900	87.5	90	59	63	53
M82-O	82	2	0.900	90.8	79	63	63	55
M95-O	>95	15	0.910	113.0	29	69	73	69
ЦН95-O	>95	3	0.915	145.2	19	75	77	80
M25-3	25	1.5	0.854	0	0	0	5	0
M29-3	29	10	0.856	0	0	6	7	0
M50-3	50	0.8	0.873	44.6	0	29	28	27
M78-3	78	13	0.883	54.0	0	35	41	33
M82-3	82	2	0.880	63.0	0	44	37	38
M95-3	>95	15	0.896	84.2	0	52	56	51
ЦН95-3	>95	3	0.900	97.4	0	64	61	59

* [*mmmm*] – изотактичность (содержание пентад в соответствующих образцах), ρ – их макроскопическая плотность, ΔH – теплота плавления, полученная методом дифференциальной сканирующей калориметрии, X_γ и K_p – содержание γ -фазы и кристалличность, полученные методом рентгеновского рассеяния в больших углах, K_ρ и $K_{\Delta H}$ – кристалличность, рассчитанная из макроскопической плотности и теплоты плавления соответственно.

Таблица 2. Молекулярные характеристики исследованных сополимеров этилена

Образец	ρ , г/см ³	ПТР	Сономер	M_w , кг/моль	PDI	W_{gth} %	CH ₃ /1000
ПЭВП-964	0.964	8.0	C4	80	7.5	< 0.3	2.0
ПЭВП-949	0.949	0.3	C4	260	30.0	1.6	7.2
ЛПЭНП-926	0.926	0.7	C4	150	5.3	4.4	12.2
ЛПЭНП-918	0.918	1.0	C6	150	6.2	9.9	16.5

Полученные данные были использованы для восстановления истинных кривых нагрузка – удлинение, что позволило применить широкий спектр механических моделей деформации, использованных для анализа поведения материалов в процессе растяжения.

- Модель Муни-Ривлина (*Mooney - Rivlin*) Здесь кривая деформации полимерного материала аппроксимируется уравнением, содержащим параметры C_1 и C_2 , не зависящие от λ :

$$\sigma_{true} = 2 \left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda} \right) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right)$$

Величина параметра C_1 определяется из свободной энергии в инварианте тензора деформаций, она связана с числом молей цепей между узлами сетки зацеплений, параметр C_2 описывает ослабевание отклика сетки с увеличением напряжения, которое наблюдается при механических испытаниях на растяжение, и которое можно интерпретировать как следствие потери плотности в процессе деформации.

- трехцепочечная модель предельной растяжимости Ховарда (*Haward*) позволяет определить количество эффективных зацеплений в единице объема N ($G = NkT$) и количество гибких единиц между узлами зацеплений n . Параметры N и n взаимосвязаны со степенью кристалличности, молекулярной массой и температурой деформации.

$$f = \frac{Y_0}{\lambda} + \frac{NkT}{3} \left\{ \lambda \cdot \frac{\left(3 - \frac{\lambda^2}{n}\right)}{\left(1 - \frac{\lambda^2}{n}\right)} - \left[\frac{1}{\lambda^2} \cdot \frac{\left(3 - \frac{1}{\lambda n}\right)}{\left(1 - \frac{1}{\lambda n}\right)} \right] \right\}$$

Отметим, что в отличие от классического выражения Ховарда, мы ввели еще один параметр, Y_0/λ , отвечающий за участок резкого подъема кривой механического напряжения перед пределом текучести, и являющегося следствием разрушения надмолекулярной структуры.

- В модели скользящих зацеплений Дои и Эдвардса (*Ball, Doi, Edwards, Warner*) макромолекулярные цепи подчиняются гауссовой статистике, однако наряду с фиксированными узлами полимерной сетки зацеплений вводится также понятие виртуальных зацеплений между макромолекулами, скользящих вдоль цепи при растяжении. Они вносят дополнительный вклад в энтропийное напряжение при деформации, поскольку ограничивают возможность удлинения полимерных макромолекул задолго до достижения предела растяжимости одной цепи. Математически лабильные узлы характеризуются параметром проскальзывания η . В свою очередь параметр нерастяжимости α описывает ограничения, вызванные зацеплениями макромолекул, которые препятствуют полному растяжению цепи.

$$f_{slip} = \left(\frac{\partial F_s}{\partial \lambda_x} \right)_{T, V, \lambda_y, \lambda_z} = N_s k T \cdot \left(\frac{\eta(\lambda^3 - 1)}{\lambda(1 + \eta\lambda^2)(\lambda + \eta)} - \frac{\alpha^2}{\left(1 - \alpha^2 \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda}\right)\right)} \cdot \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) \left[1 - \frac{(1 - \alpha^2)(1 + \eta)}{\left(1 - \alpha^2 \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda}\right)\right)} \cdot \frac{\lambda^3 + 3\eta\lambda^2 + 2}{(1 + \eta\lambda^2)(\lambda + \eta)} \right] \right. \\ \left. + \frac{(1 - \alpha^2)(1 + \eta)}{\left(1 - \alpha^2 \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda}\right)\right)} \cdot \frac{-\eta^2\lambda^4 + \lambda^3 + \lambda\eta^2 - 1}{(1 + \eta\lambda^2)^2(\lambda + \eta)^2} \right)$$

$$f_{cross} = \left(\frac{\partial F_c}{\partial \lambda_x} \right)_{T, V, \lambda_y, \lambda_z} = N_c k T \cdot \frac{\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)}{\left(1 - \alpha^2 \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right) \right)} \cdot \left\{ \frac{(1 - \alpha^2)}{\left(1 - \alpha^2 \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right) \right)} - \alpha^2 \right\}$$

- В восьмицепочечной модели Arrуды и Бойс (*Arruda, Boyce*) восемь полимерных цепей направлены из центра куба к его вершинам. Направления, в которых эти растяжения действуют, вращаются непрерывно с деформацией, и это вращение контролируется стандартной кинематикой конечной вращательной деформации с использованием полярного разложения и последующим получением собственных значений тензора растяжения из общего тензора деформаций.

Часть **Результаты и их обсуждение** включают в себя четыре главы.

Глава 1. Деформация частично кристаллического полипропилена – структура и свойств полипропилена различной изотактичности, роль различных структурных элементов в механическом поведении материала

Образцы, полученные медленным охлаждением и закалкой расплава, существенно отличаются как по надмолекулярной структуре (размер и / или дефекты в кристаллитах), так и по фазовому составу. Большеугловые рентгенограммы медленно охлажденных образцов ЦН95-О и М95-О характеризуются набором сравнительно узких кристаллографических рефлексов, увеличение количества стереодефектов в материале сопровождается уширением наблюдаемых рефлексов – кристаллиты становятся более дефектными и меньшими по размеру. Разумеется, различные типы кристаллитов (мезофаза, α - и γ -фаза) могут выступать в качестве различных типов связей в сетке узлов зацепления, поэтому для исследования роли тех или иных кристаллитов в образовании полимерной сетки зацеплений необходимо провести комплексный сравнительный анализ ее параметров с использованием различных моделей механической деформации полимерных материалов.

Деформационное поведение изученных образцов иПП сильно зависит от степени стереорегулярности и термической предыстории материала. Деформация высококристаллических образцов М95-О и ЦН95-О не превышала 25%. Деформация как закаленных, так и медленно охлажденных образцов М82-М50 была неоднородной: после выраженного формирования шейки ориентированные части лопаток были деформированы до максимальной степени вытяжки $\lambda = 9$. Наиболее выраженная шейка наблюдалась при деформации образцов ЦН95-3 и М95-3, шейкообразование сопровождалось интенсивным образованием пор. Шейка распространялась при низких деформациях,

соответствующих пределу текучести на экспериментальных кривых напряженно-деформированного состояния.

Сравнивая образцы с одинаковой степенью изотактичности и различной термической предысторией, можно заметить, что деформирование медленно охлажденных образцов происходило менее однородным образом. Этот факт можно объяснить более высокой степенью кристалличности в медленно охлажденных образцах и, соответственно, большим числом и размером кристаллитов. После сужения образцы становились гораздо менее непрозрачными из-за разрушения ламеллярной структуры и / или кавитации, происходящей в аморфной фазе.

Связь между структурой полимера и механическими свойствами образцов может лучше понять, если вместо степени изотактичности использовать кристалличность материала., которая, с одной стороны, напрямую зависят от степени изотактичности, но с другой стороны, является одним из факторов, определяющих эксплуатационные свойства полимерных продуктов. На рис. 1 показана зависимость модуля Юнга образцов иПП от их кристалличности, рассчитанной по макроскопической плотности. Видно, что экспериментальные точки можно аппроксимировать пунктирной кривой, характерной для перколяционных механизмов. Ее изгиб находится в области, соответствующей кристалличности в 40%.

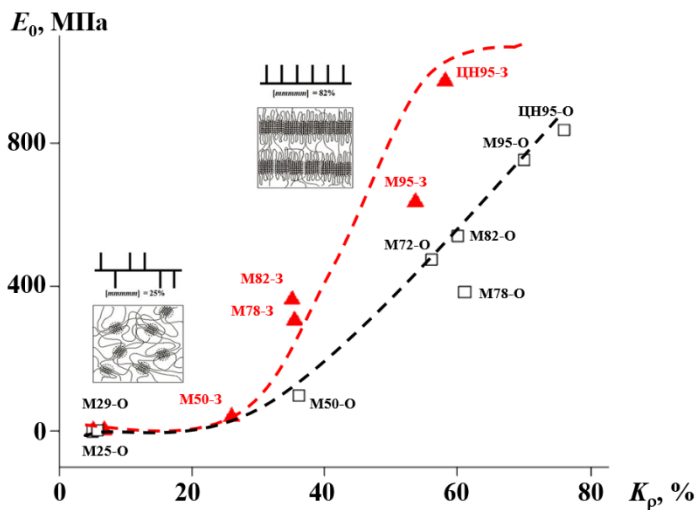


Рисунок 1. Зависимость модуля Юнга иПП от степени кристалличности, рассчитанной из макроскопической плотности.

Можно предположить, что в области изгиба зависимости $E_0(K_\rho)$ перколяция происходит, когда плотность поперечных связей становится такой, что звенья больше не чувствуют друг друга при дальнейшем разделении. Таким образом, механизм деформации и, соответственно, механическое поведение материала должны изменяться в вышеупомянутом диапазоне кристалличности. Более того, следует очевидный вывод о том, что, поскольку перколяция проявляется в зависимости от степени кристалличности, роль поперечных связей играют сами

кристаллиты. Для доказательства этих утверждений необходимо установить корреляцию между структурой и характеристиками сеток зацеплений в исследуемых образцах.

Рассмотрим сначала модель Ховарда, позволяющую получить число N эффективных поперечных связей (далее NkT , эквивалентное модулю сдвига G) и концентрацию n упругих цепей между этими поперечными связями. Было показано, что графики растяжения в координатах Гаусса для образцов из нижнего основания S -образной кривой $E_0(K_p)$ не отклоняются от прямой линии, характерной для закона Гаусса, что позволяет определить модуль G , равный 0.08 МПа для М25-О и 0.1 МПа для М29-О соответственно. Однако, чем выше кристалличность материала, тем существеннее становится отклонение истинных кривых деформации от закона Гаусса, так как соседние поперечные связи вносят все возрастающий вклад в ограниченную упругость материала. Более того, в закаленных образцах отклонения от гауссовых графиков существенно выше, чем у медленно охлажденных. Этот факт легко объясним, поскольку закалка вызывает увеличение плотности сетки связей. Параметры поперечных сеток в исследуемых образцах, рассчитанные по кривым напряжения-деформации, приведены в таблице 3.

Таблица 3. Параметры механического поведения образцов изотактического полипропилена, полученные из модели Ховарда

Образец	Y , МПа	G , МПа	n
М25-О	2.0	0.08	6250
М29-О	2.0	0.10	220
М50-О	7.9	2.15	515
М72-О	27.5	2.30	210
М78-О	30.0	2.30	640
М82-О	32.0	2.90	220
М50-З	0	1.22	160
М78-З	1.4	1.73	192

Видно, что значения NkT в медленно охлажденных образцах растут вместе с кристалличностью от 0.08 МПа (М25-О) до 2.9 МПа (М82-О). Значения NkT в закаленных образцах существенно ниже, чем в медленно охлаждаемых с одинаковой степенью изотактичности. Этот факт еще раз подтверждает вывод о том, что именно кристалличность материала непосредственно влияет на его механическое поведение. Средняя длина n свободных цепей имеет тенденцию к уменьшению с ростом изотактичности. Однако на величину n также сильно влияет молекулярная масса полимера (в материалах с более высокой молекулярной массой М29 и М72 наблюдаются сравнительно низкие значения n). Можно также подчеркнуть высокую эффективность процесса закалки в

уменьшении средней длины свободных цепей ($n = 160$ и 192 в М50-З и М72-З соответственно) из-за существенно большего количества топологических ограничений в материале.

В соответствии с моделью скользящих узлов сетки зацеплений, роль мягких, лабильных звеньев могут играть бахромчатые мицеллы, в то время как роль поперечных связей с ограниченной растяжимостью обеспечивается топологическими зацеплениями макромолекулярных цепей или кристаллитами со сложенными цепями. Рассмотрим полученные нами параметры подгонки полученных истинных кривых напряжение-деформация для изученных образцов иПП с помощью модели лабильных узлов (рис. 2 и Таблица 4). Видно, что оба параметра $N_s kT$ и $N_c kT$ зависят от степени кристалличности, их значения возрастают с ростом изотактичности. В интервале кристалличности между образцами М29-О и М82-О первый вырос в 26, а второй в 15 раз. Более того, параметр ограниченной растяжимости также резко возрастает вблизи порога перколяции. Эти результаты предполагают, что, действительно, кристаллиты играют не только роль связей проскальзывания, но также часто действуют, как фиксированные связи. Следствием является рост параметра α , поскольку кристаллиты начинают ощущать друг друга вблизи предела перколяции и, таким образом, влияют на взаимную растяжимость. Модуль поперечных связей также очень резко возрастает вблизи порога перколяции, что невозможно интерпретировать, если все поперечные связи отнести к топологическим связям в аморфной фазе – по мере роста кристалличности материала и редуцирования аморфной фазы, пятнадцатикратный рост параметра $N_c kT$ не может быть объяснен присутствием топологических узлов. Отметим также, что вклад перекрестных связей существенен, начиная только с промежуточных степеней деформации полимера. При малых деформациях практически все связи можно рассматривать, как проскальзывающие.

Таким образом, проведенное нами исследование полипропилена с различной степенью изотактичности позволило установить способ рационального дизайна материала с заданными механическими свойствами, начиная с этапа синтеза, поскольку контролируемое введение стереодефектов в макромолекулярную цепь наряду с кристаллизацией материала при заданной температуре позволяет плавно регулировать его механические свойства в широком диапазоне – от эластомеров до термопластов. Оказалось также, что современные теоретические модели упругости возможно успешно применять для описания механического поведения не только каучукоподобных, но и частично кристаллических полимеров. Кроме того, это позволяет достигать лучшего понимания механизма образования и состояния сетки молекулярных зацеплений в полимерных материалах. В то время как в низкокристаллических

эластомерах деформация имеет гауссов характер, в материалах промежуточной кристалличности (30÷40 %) присутствует перколяционный порог, а сетка сшивания становится более жесткой, что свидетельствует о переходе поведения материала к термопластичному. Одновременно различие между поперечными и скользящими узлами сетки зацеплений становится существенным из-за резкого возрастания показателя растяжимости.

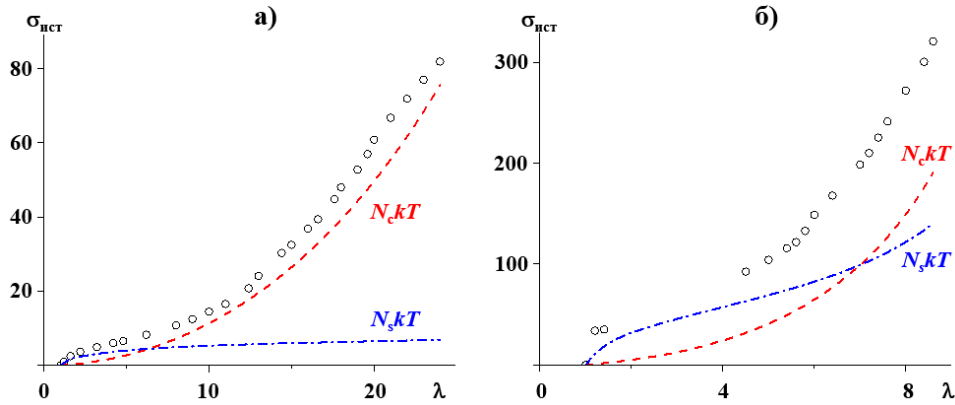


Рисунок 2. Вклады фиксированных связей и связей проскальзывания в зависимости истинного напряжения от истинной деформации для образцов M25-O и M82-O.

Таблица 1. Параметры сетки связей в образцах изотактического полипропилена, полученные из модели скользящих узлов сетки зацеплений

Образец	$N_s kT$, МПа	$N_f kT$, МПа	α
M25-O	7.0	0.11	0.012
M29-O	3.6	0.09	0.009
M50-O	30.4	0.69	0.038
M72-O	87.9	1.08	0.058
M78-O	97.4	1.20	0.044
M82-O	95.2	1.36	0.061
M50-3	3.0	1.14	0.056
M78-3	4.0	1.66	0.048

Глава 2. Деформация частично кристаллического полиэтилена – структурные изменения и сравнительный анализ теоретических моделей механического поведения

В этой части исследована взаимосвязь между кристалличностью образцов полиэтилена и их механическим поведением. На малоугловых дифрактограммах образцов как ПЭВП, так и ЛПЭНП отчетливо виден интенсивный максимум, обусловленный контрастом электронной плотности кристаллической и аморфной фаз, значения соответствующего ему большого периода приведены в Таблице 5. Отметим, что интенсивность малоугловых пиков ниже для пленок ЛПЭНП по сравнению с ПЭВП. В Таблице 5 приведены также основные теплофизические и структурные параметры исследованных образцов. При всех

кратностях вытяжки хорошо видна корреляция температуры растяжения образцов и плотности материала с температурой их плавления.

На начальных стадиях деформации кристалличность образцов снижается, а ее рост в случае ПЭВП начинается при достижении значения удлинения в 80% при обеих температурах деформирования. Для других образцов эта величина ниже, но тенденция падения кристалличности на ранних стадиях растяжения сохраняется. Такое поведение параметра $K_{\Delta H}(\lambda)$ может быть объяснено следующей последовательностью изменений при приложении нагрузки: деформированием исходных ламелей ($\lambda = 1 \div 1.2$), их полным разрушением, последующим образованием фибриллярной структуры ($\lambda = 1.5 \div 4$), дальнейшим растяжением фибрилл ($\lambda > 6$). Разумеется, диапазоны деформации для этих процессов у исследованных нами полимеров существенно различаются. Возрастание расчетной степени кристалличности с ростом кратности вытяжки на последней стадии можно объяснить увеличением вклада пучков связующих молекул в общую теплоту плавления.

Таблица 5. Структурные и теплофизические характеристики исследованных сополимеров этилена

Образец	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$	$\phi_{ДСК}$	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{кр}, \text{Дж/г}$	$\phi_{X\text{-Ray}}$	$l_{110}, \text{нм}$	$L, \text{нм}$
ЛПЭНП-918	120	96	0.33	106	82	0.35	20	22
ЛПЭНП-926	120	136	0.47	107	129	0.46	23	22
ПЭВП-949	127	142	0.49	114	157	0.56	33	25
ПЭВП-964	135	211	0.73	115	212	0.67	40	28

* $T_{пл}$ – температура плавления, полученная из максимума соответствующего эндотермического пика на термограмме ДСК; $\Delta H_{пл}$ – энтальпия плавления; $\phi_{ДСК}$ – степень кристалличности, рассчитанная по данным ДСК; $T_{кр}$ и $\Delta H_{кр}$ – соответственно температура и энтальпия кристаллизации; $\phi_{X\text{-Ray}}$ – степень кристалличности, полученная по данным РСА; l_{110} – поперечный размер кристаллита, рассчитанный из полуширины рефлекса 110; L – большой период.

Анализ рентгеновских данных, полученных в процессе деформации образцов ПЭ с различной молекулярной структурой (рис. 3), подтверждает предлагаемую модель. Характер таких изменений типичен для кристаллического ПЭ. В начальной области растяжения ($\lambda \ll 1.2 \div 1.4$) происходит деформация исходных ламелей: ламели, перпендикулярные направлению ориентации, удаляются друг от друга, параллельные ламели остаются неизменными, а остальные концентрируются под углом 45° к оси вытяжки. При дальнейшей ориентации при ($\lambda > 1.4$) кристаллиты переориентируются в соответствии со схемой Петерлина – их кристаллографическая ось a устанавливается практически перпендикулярно к направлению вытяжки, поэтому рефлексы 110 и 020 образуют четырехточечную картину азимутального распределения, иногда неравномерную. На этой стадии ламели, особенно ориентированные под углом

45° к направлению деформации, начинают фрагментироваться путем наклона и проскальзывания сегментов цепи, превращаясь в фибриллярную структуру с осью c , параллельной направлению вытяжки. Это преобразование сопровождается первоначальным уменьшением кристалличности.

Средний продольный размер кристаллита l_{002} в ориентированных волокнах меньше, чем в исходных пленках, и равен $13 \div 17$ нм в зависимости от молекулярной структуры ПЭ. Обычно размер остается постоянным после образования шейки, единственным исключением является ПЭВП-964, где l_{002} непрерывно увеличивается до 25 нм. Средний поперечный размер кристаллитов l_{110} уменьшается в процессе ориентации с 22 до 8 нм в ЛПЭНП и с 33 до 14 нм в ПЭВП.

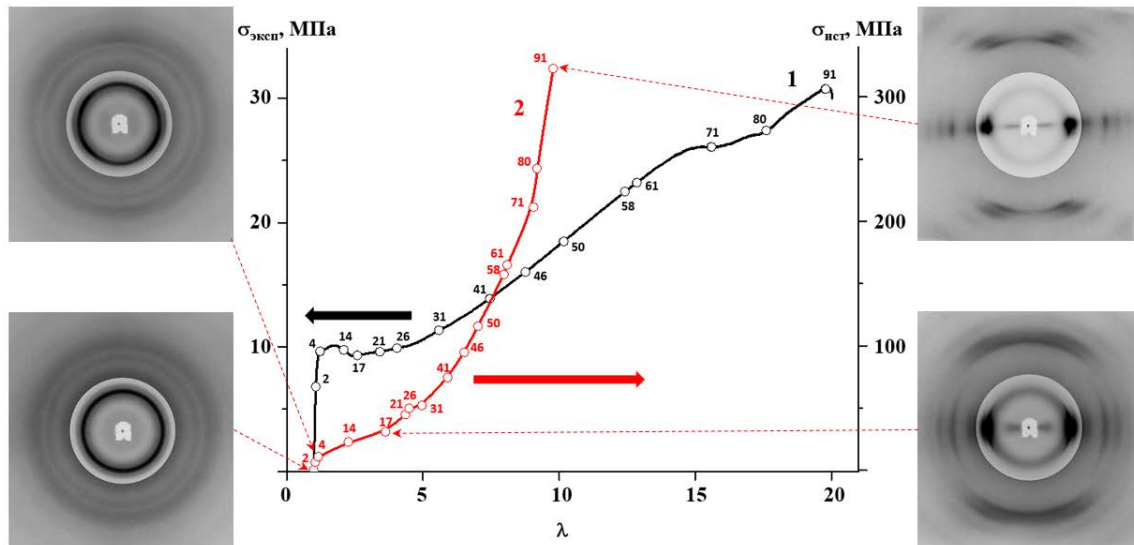


Рисунок 3. Двумерные картины рентгеновского рассеяния и кривые механического растяжения образцов ЛПЭНП-918, ориентированных при $T_{\text{выт}} = 20^\circ\text{C}$, 1 – экспериментальная кривая деформации, 2 – истинная (пронумерованы точки, взятые для расчета истинного растяжения и напряжения).

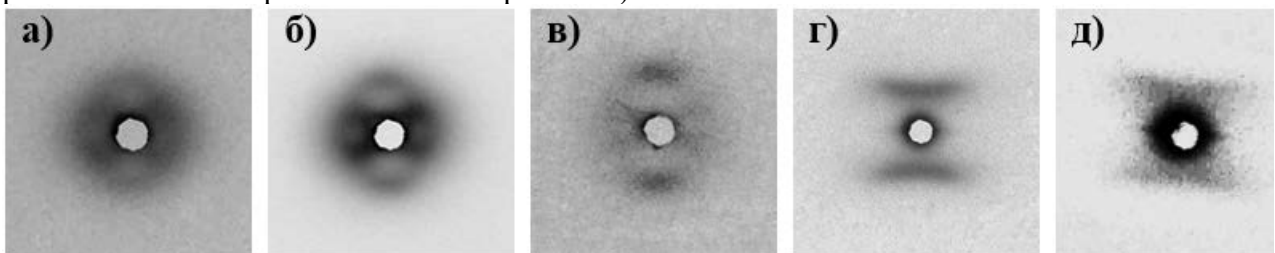


Рисунок 4. Двумерные картины рентгеновского рассеяния образцов ЛПЭНП-926, ориентированных при $T_{\text{выт}} = 70^\circ\text{C}$ до степени вытяжки 1.1 (а), 1.4 (б) 1.7 (в), 4.1 (г), 7.9 (д) соответственно.

Рассмотрим также малоугловые картины рентгеновского рассеяния для ориентированных образцов ЛПЭНП-926 (рис. 4). Видно, что деформация вплоть до $\lambda = 1.2$ сопровождается развитием четырехточечного штрихового рассеяния и одновременным спадом интенсивности концентрических рефлексов исходных ламелей. Кроме того, при $\lambda = 1.4$ наблюдается новый меридиональный

максимум. Увеличение кратности вытяжки до $\lambda = 4$ приводит к вырождению штриховых линий на дифрактограммах, визуализируется только меридиональный рефлекс, удлиняющийся вдоль слоевой линии увеличением деформации. Такие картины рентгеновского рассеяния характерны для шевронной надмолекулярной организации, в которой у фибриллярных кристаллитов торцевые поверхности наклонены относительно направления ориентации. Предположительно это связано с тем, что очень плотная сетка зацеплений в межфибриллярных аморфных областях предотвращает деформацию фибрилл, что и приводит к наклону границ раздела. Наличие штриховых линий и усиление интенсивности меридионального рассеяния можно также отнести к распаду исходных ламелей и образованию фибрилл.

Деформация всех исследованных пленок сопровождается шейкообразованием, ростом шейки и дальнейшим однородным удлинением образца свыше коэффициента холодной вытяжки. Острота шейки определяется высотой предела текучести по сравнению с деформационным упрочнением, этот эффект более выражен в образцах ПЭВП, которые в области шейки мутнеют. Деформация ЛПЭНП и бимодальных пленок ПЭВП представляется более однородной – после шейкообразования весь образец переходит в шейку. В отличие от ПЭВП, оба образца в результате ЛПЭНП становятся более прозрачными, они даже более прозрачны, чем исходная пленка, вероятно, из-за разрушения сферолитно-ламеллярной морфологии.

Рассмотрим применимость ряда теоретических моделей деформации полимеров к исследованным нами системам. Графики Ховарда для всех ориентированных образцов при $T_{\text{выт}} = 70^\circ\text{C}$ представляют собой прямую линию в области деформационного упрочнения. Подчеркнем, что наличие прямой линии при $\lambda > 3$ означает, что поведение цепей в материале может быть описано с помощью гауссовой статистики даже за пределами формальной области ее применимости. Этот факт можно объяснить непрерывным распутыванием части узлов в процессе деформации. Значения модуля деформационного упрочнения G_p и средней молекулярной массы межузловых сегментов M_{cs} приведены в Таблице 6. Эти результаты выглядят физически правдоподобными, поскольку они находятся в области плато модуля полиэтилена – 1.5 МПа ($M_{cs} = 1220$ г / моль). Важно отметить также тенденцию к увеличению M_{cs} с уменьшением плотности образца – действительно, кристаллическая фаза должна носить отдельный вклад в отклик на деформацию образцов, играя роль узлов сетки зацеплений.

Значительный подъем графиков Ховарда относительно прямой линии, связанный с “включением” эффекта нерастяжимости полимерных цепей, определяющим деформационное упрочнение материала, наблюдался при

комнатной температуре для обоих материалов ЛПЭНП. В ПЭВП подобное упрочнение не наблюдалось, по-видимому, вследствие интенсивных процессов проскальзывания, вызванных недостаточной для фиксации связующих молекул молекулярной массой.

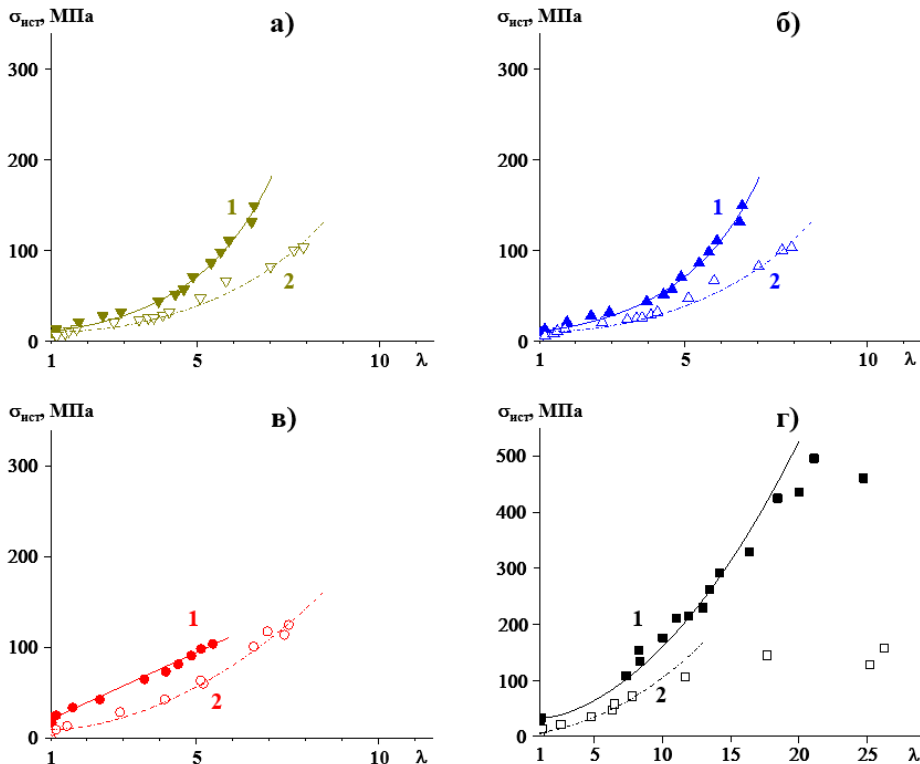


Рисунок 5.

Применение модели скользящих узлов к ориентированным образцам ЛПЭНП-918 (а), ЛПЭНП-926 (б), ПЭВП-949 (в) и ПЭВП-964 (г), растянутых при 20°C (1) и 70°C (2)

Очевидно, что уровень механического напряжения при любой степени вытяжки всегда выше при комнатной температуре, чем при 70°C, хотя для бимодального ПЭВП-949, а также для ПЭВП-964 это различие сравнительно невелико. Такое уменьшение механического напряжения с температурой в фазе деформационного упрочнения является убедительным свидетельством того, что отклик сетки зацеплений не является чисто энтропийным по своей природе.

Применение модели Муни-Ривлина подтверждает результаты, полученные нами выше. Можно заметить, что истинные кривые напряжения при $T_{выт} = 70^\circ\text{C}$ выравниваются при высоких степенях вытяжки, проявляя деформационное упрочнение. Этот эффект наблюдается для всех образцов, за исключением ПЭВП-964, где низкая молекулярная масса фактически препятствует стабилизации шейки.

Разделение вкладов постоянных и скользящих узлов сетки зацеплений показывает (рис. 5), что, хотя при увеличении температуры наблюдается небольшое падение концентрации сетки фиксированных связей, этот вклад остается того же порядка, что и при комнатной температуре, и преимущественно определяется молекулярной массой полимера. Это наблюдение подтверждает предположение о том, что сеть зацеплений, считающихся постоянными для

характерных времен физического эксперимента, является энтропийной по своей природе, и не зависит существенно от температуры. В то же время вклад скользящих связей на порядок выше вклада постоянных узлов сетки зацеплений – как и предполагалось нами в предыдущем абзаце, для фиксирования одного сегмента в процессе механической деформации требуется около десятка скользящих зацеплений. По-видимому, при уменьшении скорости деформации это число будет увеличиваться. Типичные величины молекулярных масс цепного сегмента, участвующих в качестве скользящих узлов сетки зацеплений, составляют $250 \div 300$ г / моль (~ 10 МПа, около 20 единиц мономера). Принимая во внимание, что масса сегмента Куна в ПЭ равна ~ 100 г / моль, можно сделать вывод, что проскальзывающие участки цепи ПЭ длиной около 1 нм составляют два-три сегмента Куна. Это сопоставимо с диаметром трубки рептации ($5 \div 10$ нм) и с толщиной межламеллярной аморфной прослойки фазой в ПЭ. Плотность сетки связей проскальзывания, уменьшается с ростом количеством короткоцепочечных разветвлений. Это связано, по-видимому, с затруднением проскальзывания, вызываемым короткими боковыми ответвлениями

Таблица 6. Характеристики механического поведения исследованных сополимеров этилена, полученные с использованием различных теоретических моделей

Образец	T, °C	<i>Ховард</i>		<i>Арруда-Бойс</i>		<i>Муни-Ривлин</i>		<i>Болл, Дои, Эдвардс</i>		
		G_p , МПа	M_{cs} , г/моль	G_p , МПа	N_8	G_p , МПа	M_{cs} , г/моль	G_c , МПа	G_s , МПа	α^{-1}
ЛПЭНП-918	20	1.8 (1.7)	1400	11.6	42.1	2.4	1034	1.3 (1.4)	18.0 (14.0)	17.9
	70	1.1 (1.1)	2900	5.7	41.3	1.4	1714	1.1 (1.0)	0.0 (3.1)	31
ЛПЭНП-926	20	2.1 (2.3)	1100	10.1	21.3	2.8	887	1.6 (1.8)	13.0 (18.0)	11
	70	1.5 (1.5)	2062	4.0	31.0	1.8	1714	1.1 (1.2)	7.3 (6.4)	30
ПЭВП-949	20	2.8 (2.8)	875	15.5	33.0	3.1	804	2.5 (2.8)	11.1 (11.1)	0
	70	2.1 (1.7)	1580	6.7	10.0	2.3	1329	2.1 (1.6)	-- (2.5)	48
ПЭВП-964	20	1.3 (--)	1934	16.2	252	1.3	1923	1.5 (1.4)	0.0 (--)	0
	70	1.0 (1.2)	2750	8.1	620	1.0	3060	0.6 (0.9)	19.3 (--)	0

Как только процессы присоединения-отделения становятся заторможенными из-за коротких боковых ответвлений, проскальзывание становится ограниченным, оно определяется лишь тепловым движением и молекулярными зацеплениями в кристаллитах. При наличии скользящих узлов прямую связь между G_p и G_c установить сложно, однако в качестве оценки можно использовать соотношение $G_p \approx G_c + 0.1 \cdot G_s$. В дальнейшем полученные выше параметры были использованы для оптимизации параметра нерастяжимости α . В Таблице 6 приведены механические параметры, рассчитанные с использованием всех моделей, примененных к истинным кривым напряже-

деформация. В Таблице 6 представлен полный обзор механических параметров, полученных из всех моделей, с помощью которых нами были проанализированы истинные кривые напряжение-деформация исследованных образцов ПЭ различной плотности.

Таким образом, приведенные нами исследования показали, что направленное изменение химической структуры полимерного материала – введение коротких бутеновых или гексеновых боковых ответвлений, приводит к контролируемому изменению кристалличности материала, его надмолекулярной структуры и, соответственно, его физических и механических свойств – от мягких эластомеров до жестких пластиков.

Кроме того, оказалось, что модели, разработанные для описания деформации эластомеров и основанные на учете энтропии деформации полимерных материалов, оказались хорошо применимы и к частично кристаллическим полимерам с кристалличностью, составляющей по крайней мере 60%. Этот факт представляется весьма удивительным, поскольку деформация таких материалов требует значительной работы для перестройки кристаллической структуры полимера.

Использование структурно-термодинамического подхода, основанного на одновременном измерении структурных и термодинамических характеристик деформации (как эластомеров, так и термопластов) методом деформационной калориметрии позволит провести анализ энтропийного и энергетического вкладов в деформации гетерогенных систем. Этот подход позволит оценить свободную энергию деформации, локализованную в аморфных областях и имеющую внутримолекулярную (конформационную) природу, определить температурный коэффициент невозмущенных участков макромолекул. Следующие две главы посвящены деформационной калориметрии самого низко- и высококристаллического из изученных материалов соответственно.

Часть 3. Термодинамика упругой деформации полиэтилена низкой кристалличности

Как уже было отмечено нами выше, соотношение между энергетическими и энтропийными эффектами деформации – один из важнейших вопросов термодинамики эластомеров. В настоящей главе проведен анализ термодинамических эффектов одноосной деформации низкокристаллического полиэтилена ЛПЭНП-918 при комнатной температуре и при температуре 70°C, когда увеличение мобильности макромолекулярных цепей приводит к существенному изменению механического поведения материала.

В Таблице 7 приведены результаты деформационной калориметрии образцов ЛПЭНП-918.

Таблица 2. Деформационные зависимости энергетических эффектов и остаточного удлинения изотропных образцов ЛПЭНП-918 при различных температурах

T, °C	λ	W, Дж/г		Q, Дж/г		ΔU , Дж/г		$\lambda_{ост}$
		Растяжение	Сжатие	Растяжение	Сжатие	Растяжение	Сжатие	
20	1.6	5.7	-1.3	-1.7	-0.5	4.0	-1.8	1.1
	2.4	16.4	-1.9	-8.9	-0.5	7.5	-2.4	1.7
	4	33.1	-2.5	-24.4	-0.5	8.7	-3.0	3.0
70	1.7	3.6	-2.0	-1.8	1.1	1.8	-0.9	1.1
	2.6	6.7	-1.8	-10.2	2.3	-3.5	0.5	1.8
	3.9	12.7	-2.8	-18.8	2.9	-6.1	0.1	2.9

Видно, что растяжение материала при $T = 70^\circ\text{C}$ сопровождается выделением тепла, в то время как сокращение образцов приводит к его поглощению. Изменения внутренней энергии при растяжении до степени $\lambda = 1.5$ положительны, в полном цикле растяжение-сжатие также $\Delta U > 0$. При увеличении степени деформации и энтальпия, и изменение внутренней энергии становятся отрицательными, при этом их модуль увеличивается с увеличением степени вытяжки. Очевидно, этот факт связан с разрушением нативной ламеллярной структуры в материале и формированием новой, фибриллярной при высоких степенях вытяжки. Отметим, что указанная деформация сопровождается достаточно высокой остаточной деформацией, величина которой также увеличивается со степенью вытяжки.

При комнатной температуре растяжение образца ЛПЭНП-918 также сопровождается монотонным увеличением механической работы и выработки тепла; однако, если значения тепловых эффектов при разных температурах мало отличаются друг от друга, значения механической работы, как и следовало ожидать, намного выше при 20°C , особенно для больших деформаций. Более того, в отличие от деформации при 70°C , ориентация при комнатной температуре сопровождается накоплением внутренней энергии в исследуемом диапазоне деформаций. Аналогичная ситуация наблюдается и во всем цикле растяжения и сжатия. Скорее всего, это связано с трудностями структурных перестроек и большей дефектностью полученной структуры из-за уменьшения подвижности полимерных цепей. Рассмотрим теперь более подробно долю изменения внутренней энергии в работе деформации. Представленная на рис. 6 деформационная зависимость этой величины для ЛПЭНП-918 при температуре $T = 70^\circ\text{C}$ характерна для каучукоподобных материалов – она имеет крутой спад при малых степенях вытяжки, а при достижении более высоких значений λ стремится к постоянному значению. Видно, что на начальных стадиях растяжения (до $\lambda = 2.5$) преобладают межмолекулярные взаимодействия, связанные с изменениями свободного объема, очевидно, за счет разрушения

нативной ламеллярной структуры. При дальнейшей деформации основная роль переходит к внутримолекулярным конформационным изменениям, в то время как изменение внутренней энергии, связанное с межмолекулярными взаимодействиями, становится пренебрежимо малым. Таким образом, можно сделать вывод, что значительные тепловые эффекты в образцах ЛПЭНП имеют место лишь на самых ранних стадиях деформации. Как было показано в предыдущих двух главах, именно в этом диапазоне степеней вытяжки для адекватной работы моделей деформации эластомеров необходимо введение дополнительного фактора – модуля податливости Y/λ . К сожалению, попытки провести такой же анализ для растяжения образцов ЛПЭНП-918 при температуре $T = 20^\circ\text{C}$ оказались неудачными.

Таблица 8. Энергетические эффекты в последовательных циклах растяжение – деформация ориентированных образцов ПЭ при 20°C

Образец	ступень	λ	$\lambda_{\text{ост}}$	W , Дж/г	Q , Дж/г	ΔU , Дж/г
ЛПЭНП-918	Растяжение – 1	6.20	5.20	55.8	– 40.8	15.0
	Сжатие – 1			– 1.8	0.6	– 1.2
	Цикл – 1			54.0	– 40.2	13.8
	Растяжение – 2			7.4	– 5.0	2.4
	Растяжение – 3			6.6	– 5.0	1.6
ЛПЭНП-926	Растяжение – 1	6.25	5.30	72.0	– 53.8	18.2
	Сжатие – 1			– 2.5	0.8	– 1.7
	Цикл – 1			69.5	– 53.1	16.4
	Растяжение – 2			7.8	– 5.6	2.2
	Растяжение – 3			7.1	– 4.8	2.3
ПЭВП-949	Растяжение – 1	6.35	5.80	113.7	– 80.1	33.6
	Сжатие – 1			– 2.4	– 0.5	– 2.9
	Цикл – 1			111.3	– 80.6	30.7
	Растяжение – 2			7.8	– 5.0	2.8
	Растяжение – 3			5.9	– 4.3	1.6
	Растяжение – 4			5.3	– 3.5	1.8

Полученный нами вывод получает свое дополнительное подтверждение при исследовании циклической деформации образцов частично-кристаллического ПЭ. Как видно из таблицы 8, существенный гистерезис и связанное с ним выделение тепла характерны только для первого цикла деформации, в то время как в последующих циклах все термодинамические параметры имеют значительно меньшие величины – не более 10 % по сравнению с первым циклом. Различия в термодинамике второго и третьего циклов несущественны для всех исследованных материалов. Кроме того, важно отметить, что в соответствии с предложенным механизмом деформации, чем больше кристалличность ПЭ, тем выше тепловой эффект первого цикла.

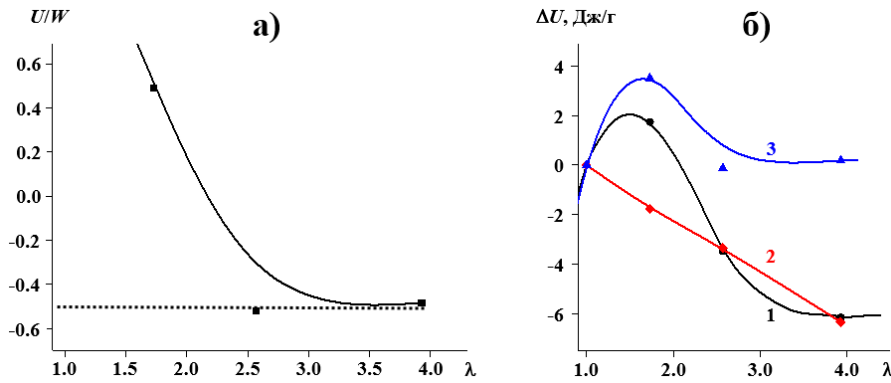


Рисунок 6. Деформационные зависимости доли внутренней энергии в работе деформации изотропных образцов ЛПЭНП-918 при $T = 70^\circ\text{C}$ (а) и ее составляющих (б): $-\Delta U$ (1), $\Delta U_{V,T}$ (2), $\Delta U_{\Delta V}$ (3).

Часть 4. Термодинамика пластической деформации полиэтилена высокой кристалличности

Исследование термодинамических аспектов деформации ПЭ выявили, что изменение внутренней энергии материала при растяжении обусловлено вкладом нескольких процессов: разрушением исходной ламеллярной структуры, образованием шейки (переход ламель-фибрилла), образованием и деформацией фибрилл. Растяжение частично кристаллических полимеров в аморфном состоянии способствует кристаллизации. Макромолекулярные цепи в образовавшихся кристаллитах ориентированы вдоль оси действия приложенной силы. Рост кристаллитов сопровождается выпрямлением складчатых участков цепей, что вызывает релаксацию напряжений или быстрое удлинение образца при испытании на ползучесть.

Энергетический баланс циклов растяжения-сжатия показал, что только часть энергии, выделяющейся при механическом гистерезисе на первом цикле, рассеивается как тепло, тогда как значительная ее доля тратится на увеличение внутренней энергии системы. В этом случае изменения энергии в первом цикле являются положительными, а в последующих циклах могут иметь как положительное, так и отрицательное значение, в зависимости от структуры и морфологии формируемой фибриллярной системы. Если структура этой системы более совершенная и упорядоченная, то внутренняя энергия уменьшается, и формирование более дефектной и менее упорядоченной структуры приведет к увеличению внутренней энергии.

Выводы

Контролируемое введение стереодефектов в макромолекулярную цепь Установлено, что контролируемое изменение молекулярной структуры полиолефинов (введение стереодефектов в изотактическом полипропилене, а также боковых ответвлений в сополимерах этилена с α -олефинами) в процессе синтеза позволяет регулировать его механическое поведение в широком диапазоне свойств от эластомеров до термопластов. Переход эластомер-термопласт происходит в диапазоне кристалличности 30÷40 % за счет увеличения плотности узлов сетки зацеплений.

Изучены структурные превращения при ориентационной вытяжке сополимеров этилена с α -олефинами и изотактического полипропилена: на начальной стадии происходит разрушение исходной структуры (поворот, проскальзывание и разрушение ламелей в области шейки), при одновременном образовании фибрилл. В дальнейшем наблюдается деформация сформированной фибриллярной структуры – сдвиговые деформации кристаллитов в полимерах высокой молекулярной массы или проскальзывания фибрилл и образование трещин для полимера с низкой молекулярной массой. Плотность аморфных областей значительно увеличивается из-за появления участков с выпрямленными проходными цепями.

Показано, что теоретические модели высокоэластичности можно успешно применять для описания механического поведения не только каучукоподобных, но и частично кристаллических полимеров. Показано, что механические свойства материалов определяются балансом концентрации постоянных и скользящих узлов сетки молекулярных зацеплений. Анализ деформации при различных температурах позволяет разделить вклад узлов различной природы в механическое поведение материала. При повышении температуры растяжения сополимеров этилена с α -олефинами до 70°C роль лабильных узлов снижается практически до нуля.

Применение метода деформационной калориметрии позволило объяснить применимость моделей высокоэластичности к деформации частично-кристаллических полимеров. Изменения внутренней энергии в таких системах связаны с несколькими различными процессами: разрушением нативной ламеллярной структуры, ее перестройкой в фибриллярную структуру, а также деформацией фибрилл. При деформации, большей, чем $\lambda = 2.5$, основная роль переходит к внутримолекулярным конформационным изменениям, в то время как изменение внутренней энергии, связанное с межмолекулярными взаимодействиями, становится пренебрежимо малым.

Значительные тепловые эффекты в образцах ЛПЭНП имеют место лишь на самых ранних стадиях деформации. Именно в этом диапазоне степеней вытяжки

для адекватной работы моделей деформации эластомеров необходимо введение дополнительного фактора – модуля податливости $Y/1$. В циклах растяжение-сокращение кристаллических полиолефинов лишь часть тепловых потерь в петле гистерезиса рассеивается, в то время как значительная часть энергии приходится на изменение внутренней энергии системы. В первом цикле растяжение-сокращение изменение внутренней энергии всегда положительно, а в последующих может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от типа и совершенства образующейся фибриллярной структуры.

Основные публикации

1. Chvalun S.N., Odarchenko Ya.I., Meshchankina M.Yu., Shcherbina M.A., Bessonova N.P., Deblieck R.A.C., Boerakker M., Remerie K., Litvinov V. Looking for the Simplicity in Polymer Networks – Structure Changes and Comparative Analysis of Theoretical Approaches to Deformation of Semi-Crystalline Polymers // *Polymer*. 2018. V. 157. PP. 67-78. 10.1016/j.polymer.2018.10.010.
2. Shcherbina M.A., Meshchankina M.Yu., Odarchenko Ya.I., Machat M., Rieger B., Chvalun S.N. From Elastomers to Thermoplasts – Precise Control of Isotactic Propylene Structure and Properties and the Role of Different Structural Elements in its Mechanical Behaviour // *Polymer*. 2017. V. 113. PP.213-222. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.11.038.
3. Мещанкина М.Ю., Кузнецова Я.А., Щербина М.А., Чвалун С.Н. Биоразлагаемые смеси, полученные реакционным смешением полилактида и полиамида-6 // *Высокомолекулярные соединения. Б.* 2016. Т. 58. №2. СС. 167-179. DOI: 10.7868/S2308113916020042.
4. Бессонова Н.П., Крашенинников С.В., Коробко А.П., Томилина Е.А., Мещанкина М.Ю., Чвалун С.Н. Структура и свойства низкокristаллических полиолефинов, модифицированных наноалмазами // *Высокомолекулярные соединения, Серия А.* 2015. Т. 57. №6. С. 544.

Мещанкина Марина Юрьевна

Термоэластопласты на основе олефинов – структурные изменения и сравнительный анализ теоретических моделей деформационного поведения

Формат 60×90/16 Тираж 100 экз.

Подписано в печать __.__.____. Заказ № ____