

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ИМ. Н.С. ЕНИКОЛОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**



На правах рукописи

Мещанкина Марина Юрьевна

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

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

**Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Щербина М.А.**

Москва – 2020

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
СЕТЧАТЫЕ СТРУКТУРЫ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ	9
ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ	15
ПОЛИЭТИЛЕН	19
ТЭП НА ОСНОВЕ ПЭ	22
ПОЛИПРОПИЛЕН	23
КАТАЛИЗ	25
ТЭП НА ОСНОВЕ ПП	28
ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	35
ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	35
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	37
<i>ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ (ДСК)</i>	38
<i>ДЕФОРМАЦИОННАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ</i>	38
<i>ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ</i>	41
<i>РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ В БОЛЬШИХ УГЛАХ</i>	42
<i>РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ В МАЛЫХ УГЛАХ</i>	44
МЕХАНИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДЕФОРМАЦИИ	46
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	61
ГЛАВА 1. ДЕФОРМАЦИЯ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА – СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА РАЗЛИЧНОЙ ИЗОТАКТИЧНОСТИ, РОЛЬ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МЕХАНИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ МАТЕРИАЛА	61
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ГЛАВЫ	71
ГЛАВА 2. ДЕФОРМАЦИЯ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИЭТИЛЕНА – СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ	72
СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ВЫТЯЖКЕ ПОЛИЭТИЛЕНА РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ	72
АНАЛИЗ ИСТИННЫХ КРИВЫХ НАПРЯЖЕНИЕ – ДЕФОРМАЦИЯ В ОБРАЗЦАХ ПОЛИЭТИЛЕНА РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ	80
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ГЛАВЫ	90
ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИКА УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ	91
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ГЛАВЫ	96
ГЛАВА 4. ТЕРМОДИНАМИКА ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ГЛАВЫ	102

ВЫВОДЫ	103
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	104
СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА	105
ПОСТРАНИЧНОЕ РАСПОЛОЖЕНИЕ ФОРМУЛ, УРАВНЕНИЙ, ВЫРАЖЕНИЙ	109
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	110

Введение

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.

Литературный обзор

Сетчатые структуры в полимерных системах

В современном материаловедении на сегодня прочно сложилась концепция, согласно которой основные физико-механические свойства полимерных систем определяются, в первую очередь, структурой и состоянием сетки молекулярных зацеплений в материале. Поэтому проведем сначала краткий обзор таких сеток. Сетки **химических зацеплений** отличаются от несвязанных между собой ковалентными связями макромолекул, в первую очередь отсутствием способности к необратимым перемещениям под термическим воздействием, механическими напряжениями, а также под действием растворителей. Образование межмолекулярной сетки возможно за счет ионных, водородных и других не ковалентных связей. Кроме того, для полимеров характерно образование сетчатых структур и за счет **физических связей** (узлы сетки зацеплений различной природы – перехлесты цепей, малые кристаллиты или инородные включения, локально ограничивающие молекулярную подвижность цепей, и т.п.). При регулярном построении макромолекулы способны кристаллизоваться, образование кристаллических структур способно придавать полимерам те же свойства, т.е. выполнять роль своеобразных участков связывания многих макромолекул в устойчивые образования, что, безусловно, повышает стойкость полимеров к воздействию повышенных температур, механических напряжений и растворителей [1]. Однако при длительном воздействии перечисленных факторов кристаллические структуры разрушаются, и полимер снова приобретает способность к необратимым деформациям. В сетках химических связей такая способность может проявиться только при химическом распаде сшивок или макромолекул, т.е. предел эксплуатационной устойчивости возрастает вплоть до температуры химического разложения полимера. В этом заключается принципиальное отличие сеток химических связей в структуре полимера от флуктуационной сетки физических связей. Правомерность такого деления показана в работе Мещанкиной М.Ю. и др. [2]

Каждую полимерную сетку можно рассматривать, как пространственную структуру, образованную полимерными цепями, соединенными между собой в узловых точках. К структурным характеристикам сетчатого полимера, образованного путем сшивания его исходных изолированных макромолекул, относят в первую очередь узел сетки и поперечную связь между узлами, где под узлами понимают точки сшивания, т.е. каждый узел оканчивается двумя сшитыми звеньями двух разных макромолекул. Размер поперечных связей влияет на проявление свойств исходных макромолекул. Если размер поперечной связи совпадает с размером элементарного звена макромолекулы и, соответственно, ведет себя, как жесткий

участок, то понятие узла и поперечной связи тождественны. В случае, если размер поперечной связи превышает размер элементарного звена и сегмента, то узлами сетки называют сшитые звенья, т.е. число узлов вдвое больше числа поперечных связей. Определяющей характеристикой является молекулярная масса или размер участка цепи между двумя поперечными связями или узлами. Размер этих участков определяет свойства индивидуальных макромолекул в составе сшитого полимера. При условии, что размер участка цепи между узлами больше размера сегмента макромолекулы, сетчатая структура сохранит свойства исходного полимера, в том числе растворимость в специфичных для исходного полимера растворителях, реакционную способность, высокоэластичность и т.д. В противном случае, при существенно меньшем или даже равнозначном размере участка цепи, заключенного между узлами, по сравнению с размером сегмента, свойства исходного полимера приобретут существенные изменения: снизится гибкость цепи, а значит и высокоэластические свойства, уменьшается или теряется способность к набуханию в растворителях. Кроме перечисленных параметров, существенное влияние на свойства сетчатого полимера оказывают свободные концы сетки. При приложении механических напряжений они не несут нагрузку, выступая в роли дефектов структуры и ухудшая физико-механические свойства. Количественно отношение исходной средней молекулярной массы полимера к средней молекулярной массе отрезка цепи, заключенного между узлами сетки, представлено индексом сшивания.

Таким образом, сетка характеризуется функциональностью b , т.е. количеством сеткообразующих связей, частотой и количеством v_c узлов, числом цепей, заключенных между узлами N_c с определенной молекулярной массой M_c и числом молей цепей n_c . Перечисленные параметры связаны между собой соотношениями:

$$n_c = \frac{\rho}{M_c} = \frac{N_c}{A} \quad (1)$$

$$v_c = \frac{N_c b}{2} \quad (2)$$

Узел сетки зацеплений считают активным при наличии не менее трех сеткообразующих связей. Участок цепи между двумя активными узлами с молекулярной массой M_c является неактивным в случае наличия сеткообразующего узла только на одном его конце. Цепи, оба конца которых соединены в различных узлах сетки, называются эффективными; в свою очередь, цепи, связанные ковалентной связью только с одним из узлов (свободные концы, циклические образования), являются неэффективными.

Узлами сетки зацеплений, вносящими существенный вклад в эффективную плотность сетки, являются также топологические захлесты цепей и короткие поперечные связи, образованные при сшивании линейных высокомолекулярных макромолекул. Сетки, содержащие только эффективные узлы на основе физических связей, могут обладать свойствами трехмерных сшитых сеток. Глубина сшивания характеризуется двумя параметрами, рассчитанными на одну макромолекулу: числом поперечных связей или сшитых элементарных повторяющихся звеньев γ_c и долей сшитых звеньев β_c . Соотношение между ними имеет следующий вид:

$$\gamma_c = \frac{M_n}{M_c}; \beta_c = \frac{M_m}{M_c}; \gamma_c = \beta_c \cdot P_n \quad (3)$$

где M_n , P_n – средняя молекулярная масса и степень полимеризации исходных макромолекул соответственно, а M_m – молекулярная масса повторяющегося мономерного звена.

При сшивании моодисперсных макромолекул бесконечная сетка (гель) образуется в точке гелеобразования:

$$\begin{aligned} (\gamma_c)_{m.z.} &= 1; \\ (\beta_c)_{m.z.} &= \frac{1}{P_n - 1} \approx \frac{1}{P_n} \end{aligned} \quad (4)$$

Если сшиваться способна доля звеньев s , то:

$$(\beta_c)_{m.z.} \approx \frac{1}{sP_n} \quad (5)$$

При исследовании гель-фракции отклонение структуры от расчетной определяется в большей степени природой полимеров, мономеров или олигомеров, надмолекулярной структурой исходных веществ, а также соотношением функциональных групп и механизмом протекающих реакций, приводящих к образованию свободных концов или петель и зацеплений, неравномерным распределением узлов в сетке.

Снижение частоты эффективных узлов сетки вследствие наличия свободных концов может быть учтено в соответствии с соотношением:

$$v'_c = v_c \left(1 - \frac{2M_c}{M_n} \right) \quad (6)$$

где v'_c – число эффективных узлов, v_c – статистически ожидаемое общее число узлов.

В результате компатибилизации в поликомпонентных системах при достаточной густоте химических или физических связей могут образовываться взаимопроникающие сетки или же

сетки химических связей [3]. В случае динамической вулканизации, т.е. *in situ* полимеризации мономера в фазе другого полимера, диспергируемость достигается путем образования сополимеров блочного, статистического или привитого типа, способных формировать как линейные, так и сетчатые структуры, например взаимопроникающие сетки или сетчатые образования в одной из фаз, т.е. частичные сетки.

Обобщая сказанное выше, классификацию сеткообразования в полимерных системах схематически можно представить следующим образом (рис. 1).

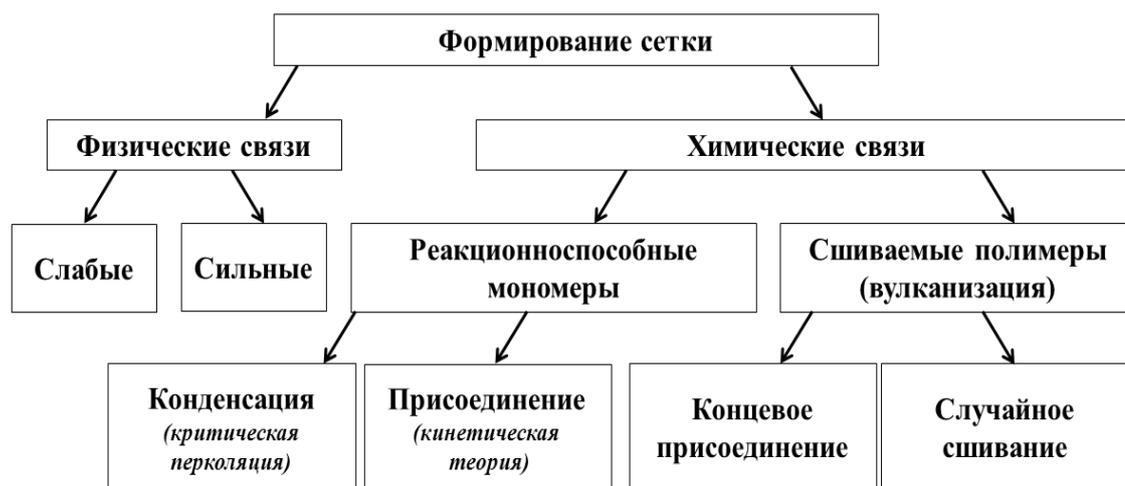


Рисунок 1. Классификация процессов сеткообразования

В результате сеткообразования система может перейти в гелеобразное фазовое состояние. Гель можно определить, как систему с незавершенным расслоением или дисперсную систему, состоящую из двух компонентов: полимера и растворителя, равномерно распределенных по объему. Сшитые **сильные физические гели**, образованные за счет сильных физических связей, представляют собой флуктуации плотности в аморфной фазе – бахромчатые мицеллы, ламели, двойные и тройные спирали, глобулы. Такие гели твердые, они могут только плавиться и течь при изменении внешних условий, т.е. в целом ведут себя, как химические гели. Разрушение связей происходит при изменении термодинамических параметров. Например, оно в процессе переработки, при переходе в расплавленное состояние, сетка физических связей исчезает, но при охлаждении формируется вновь. Одним из наиболее важных примеров сильных физических гелей являются термоэластопласты, например, бутадиенстирольный триблоксополимер. Иономеры также относятся к сильным физическим гелям. Эти полимеры состоят из сополимеров α – олефинов с моно и дикарбоновыми ненасыщенными кислотами (малеиновой, акриловой, метакриловой), частично нейтрализованными гидроксидами или солями металлов. Пространственную сетку образуют частично нейтрализованные группы, вступающие в ионные

связи. Фирма *Du Pont* выпускает такие материалы промышленно под маркой *Surlyn*. Можно отметить также смесь *Bexloy*, содержащую полиамид и иономер, в соотношении от 40:60 до 60:40, марочный ассортимент получается варьированием содержания в сополимере акриловой кислоты от 1 до 10%, типа металла (валентность 1÷3) или степени нейтрализации. **Слабые физические гели**, образованные слабыми физическими взаимодействиями, сшиты обратимыми связями с формированием временных ассоциатов макромолекул. Подобные ассоциаты образуются, перестраиваются и разрушаются непрерывно при нормальных условиях. Помимо водородных связей и ионных ассоциатов, в качестве примера здесь необходимо упомянуть мицеллы, образованные блок-сополимерами при температуре выше температуры стеклования. Такие системы не могут существовать в твердом физическом состоянии и иметь аморфное или жидкокристаллическое фазовое состояние [4].

Химическое сшивание происходит либо в результате межмолекулярного взаимодействия функциональных групп, либо в результате взаимодействия функциональных групп с низкомолекулярным мостикообразующим агентом [5]. Сшивание может происходить не только в поперечном, но и в продольном направлении, т.е. с удлинением полимерной цепи. Образование межмолекулярных химических связей приводит к получению разветвленной структуры, а при большой глубине сшивания происходит образование трехмерной сетки. Одним из примеров химического сшивания можно считать трехмерную поликонденсацию, при которой вначале происходит формирование частиц микрогеля, приводящее к фазовому разделению. Частицы в этом случае являются зародышами сетки и с течением времени они увеличиваются, связываясь друг с другом или разветвленными полимерными молекулами, до сеток коллоидных размеров, т.е. существуют золь- и гель-фракции, вплоть до критического размера, приводящего к образованию пространственной сетки [6]. Важно отметить, что для процесса необратимого химического сшивания характерен переход от растворимой к нерастворимой системе, т.е. золь-гель переход за счет значительного увеличения разветвленности полимера. Полидисперсная смесь разветвленных полимеров, полученная в ходе такого процесса, называется зодем до тех пор, пока система растворима. При увеличении разветвленности, а значит, степени сшивания, система в точке гелеобразования переходит в нерастворимую, состоящую из одной молекулы, и, носящую название гель.

Гели проявляют механические свойства твердых тел. Неполное расслоение происходит при наличии в молекуле отличных по полярности групп или частей, инициирующих фазовое расслоение, например, в сополимерах. Полимерные гели могут образовываться как при набухании полимера в растворителе (гелеобразование) так и при охлаждении (застудневание), но система в любом случае должна иметь ограниченную взаиморастворимость. Имеет значение и соотношение количества внутри- и межмолекулярных связей, определяющих критическую

концентрацию, при которой будет происходить желирование. Поэтому, инициирование гелеобразования можно проводить путем введения добавок – сшивающих агентов, вызывающих протекание химической реакции между функциональной группой и добавкой, т. е. приводящих к образованию химических мостиков и, соответственно сближающих участки молекул так, что возникают слабые нековалентные взаимодействия. Так, например, действуют пероксиды, кислоты и основания, и соединения на основе поливалентных металлов [7].

Наличие молекулярной предорганизации необходимо до такой степени, которая позволит образовывать гель, но не сделает недопустимой кристаллизацию с последующим выпадением осадка. Этот факт связан с инициированием фазовых переходов при приложении деформации, (предельный случай – кристаллизация каучуков при растяжении), изменении морфологии за счет изменения конфигурации и взаимного расположения макромолекул под действием напряжений (например, кристаллы с выпрямленными цепями ПЭ или полиэтиленоксида (ПЭО), получаемые из раствора).

Учитывая тот факт, что изменение агрегатного состояния всегда является фазовым переходом, можно утверждать, что сшивание, являясь процессом изменения агрегатного состояния от жидкого к твердому, является фазовым переходом первого рода и сопровождается усилением межмолекулярного взаимодействия и формированием соответствующей надмолекулярной структуры. Фазовое разделение с выделением новой фазы в форме микро- или макросинерезиса может происходить, например, при отсутствии взаиморастворимости для расслоения достаточно флуктуации концентраций полимера и плотности сшивки. Гетерогенность может быть вызвана не только синерезисом, как отдельным явлением, но и за счет ускорения химических превращений внутри сшитых агрегатов за счет агрегации цепей с последующей инициацией синерезиса. В итоге описанные процессы приводят к образованию густосшитых участков сетки с рыхлыми прослойками между ними.

Представленные выше факты определяют возможность управления надмолекулярной сетчатой структурой в широком интервале [8]. Во-первых, в основе управления надмолекулярной структурой лежит выбор между химическим и физическим сеткообразованием или их сочетанием. Возможно регулировать обратимость трехмерной структуры от обратимой до необратимой за счет изменения термодинамических параметров. Сетка химических связей, термодинамической природы, 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, 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. Здесь возможно применение как приемов, позволяющих технологическим путем изменять структуру за счет интенсификации процессов смешения или изменением термодинамических параметров и концентрации.

Изменения в молекулярной структуре полимеров приводят к мультифазности системы, усложнению кристаллизационного поведения, и существенному отличию свойств от свойств обычных полиолефинов. Многочисленные исследования посвящены изучению больших деформаций таких микрогетерогенных полимерных систем [9-12], а также установлению взаимосвязи между химической структурой полиолефинов и их физическими характеристиками, определяющими возможные коммерческие применения. Несмотря на это, взаимосвязь структуры и свойств не до конца установлена [13-15].

В 1970х гг. к гелеобразованию была адаптирована теория перколяции [16-18], а уже в 1980х гг. было разработано множество теорий, описывающих кинетику процесса агрегирования и гелеобразования, основанных на моделях роста: диффузионно-ограниченной агрегации [19], кластер-кластерной агрегации [20]. Адаптация теории перколяции увенчалась созданием кинетической модели гелеобразования [21,22].

Кинетическая теория высокоэластичности позволила установить связь равновесных упругих свойств идеальных сеток с их структурными параметрами. Рассчитать параметры структуры сшитых частично кристаллических полимеров, содержащих узлы и физической и химической сетки узлов зацеплений можно на основе механических методов с использованием выражений, выведенных из теории высокоэластичности, учитывая, что физические узлы в процессе эксперимента должны быть разрушены плавлением либо набуханием.

Термоэластопласты

По своему химическому строению термоэластопласты (ТЭП) представляют собой полимеры, построенные более чем из одного типа повторяющихся мономерных звеньев. В общем случае сополимеры характеризуют по последовательности расположения звеньев в цепи, а при невозможности установления такой последовательности тип считают неустановленным, полимер в общем случае называют, поли(А-со-В). Различают пять основных групп сополимеров, представленных на рис. 2.

стереоблоксополимеры – полимеры, в которых каждый или несколько стереоизомеров звена образуют достаточно длинные непрерывные последовательности, сменяющие друг друга в пределах одной макромолекулы. В рамках данной работы рассмотрим коротко тактичность на примере полипропилена. Структура молекулы полипропилена отличается в зависимости от пространственного расположения метильных групп по отношению к главной цепи полимера [26].

а) Изотактическая структура – все группы CH_3 находятся по одну сторону от плоскости цепи, б) синдиотактическая структура – метильные группы расположены строго последовательно в разные стороны от плоскости цепи. В свою очередь структуру с хаотичным неупорядоченным расположением метильных групп называют атактической. Стереоблоксополимеры занимают промежуточное положение между чисто атактической и чисто изотактической структурами, в таких макромолекулах регулярно чередуются различные по длине изотактические и атактические участки

При невозможности определения типа сополимера между блочным и привитым предпочтительно использование термина межполимер или интерполимер по аналогии с англоязычным термином *interpolymer* [28]. Свойства таких сополимеров при одних условиях могут проявлять свойства гомополимера одного мономера, а при других условиях – другого. Но в целом блок-сополимеры значительно отличаются от каждого гомополимера и статистического сополимера из тех же мономеров. Согласно теории Краузе (*Krause S*) [29], с увеличением полярности одного из блоков в полиблочных сополимерах разделение фаз происходит при меньших длинах блоков.

Следующий тип сополимеров – привитые или **графт - сополимеры**. Их макромолекулы представляют собой цепочку, состоящую из одного типа мономерных звеньев с присоединенными к ней блоками, состоящими из звеньев второго мономера в виде небольших боковых ответвлений. Как сополимеры блочного типа, так и привитые, характеризуются химическим составом, молекулярной массой блоков (подвесок), их регулярностью и частотой вдоль цепи. Среди них выделяют также класс **сшитых сополимеров** типа АВ, являющиеся по своей сути привитыми сополимерами, у которых оба конца полимера В привиты к двум разным макромолекулам полимера А, что способствует образованию сетчатой структуры.

Можно выделить несколько механизмов влияния сополимеризации на свойства полимера. Во-первых, подавление кристаллизации за счет введения небольшого (до 10%) количества сомономера, широко используемое при получении α -олефиновых ТЭП (ТЭП-О). Во-вторых, увеличение энергии когезии между макромолекулами параллельно с увеличением жесткости цепи за счет сополимеризации с полярным мономером. И наконец, эффект внутримолекулярной пластификации за счет введения неполярного объемного сомономера, раздвигающего цепи и снижающего межмолекулярное взаимодействие [30].

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, могут перерабатываться всеми характерными для последних способами [31]. Сегменты термоэластопластов 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. 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. При нагревании выше температуры плавления или размягчения физические связи разрушаются, домены с жесткими и гибкими блоками образуют одну фазу, при охлаждении вновь происходит фазовое разделение и образование физических сшивок. Микрофазного разделения компонентов в твердом состоянии можно добиться при несовместимости блоков, т.е. потенциал Гиббса должен быть положительным. При таком фазовом разделении жесткие блоки агрегируют и кристаллизуются, а гибкие и дефектные, как и жесткие, не способные закристаллизоваться, формируют аморфную фазу. При этом межфазная граница размыта, поскольку присутствует вынужденная совместимость за счет узкого молекулярно-массового распределения и наличия сильного межмолекулярного взаимодействия.

Наличие химических и физических сшивок в разной степени придает материалам и изделиям из них теплостойкость, долговечность, стойкость к механическому и гидравлическому удару, стойкость к ползучести при высоких температурах и давлениях, стойкость к растрескиванию благодаря отсутствию усталостных напряжений, отличные гидравлические свойства, высокую стойкость к истиранию, а также повышенную химическую стойкость. Повышение концентрации α -олефиновой составляющей приводит не только к снижению кристалличности, но и к изменению морфологии кристаллических образований. Дефектные кристаллиты в таких системах играют роль лабильных узлов сетки зацеплений, в то время как основная часть материала находится в высокоэластическом состоянии.

Первыми коммерчески доступными термоэластопластами были смеси пластизоли на основе поливинилхлорида (ПВХ), относящиеся к смесевым ТЭП. Следом уже в 1960х годах были разработаны полиуретаны и стирол-бутадиеновые ТЭП, принадлежащие к классу блок-сополимерных ТЭП. В следующем десятилетии внимание разработчиков было приковано к созданию сополимеров из сложных и простых эфиров. И лишь в 1980х годах были созданы термоэластопласты на основе полиамидов [32]. Стоит отметить существование еще одного

класса ТЭП – динамически вулканизованных термоэластопластов, т.е. таких ТЭП, в термопластичной фазе которых в процессе смешения был вулканизован каучук.

В настоящее время существует широкий ассортимент различных типов термоэластопластов или термопластичных эластомеров (ТПЭ), среди них выделяют:

ТПЭ-О – термопластичные олефины (смеси жестких/мягких сортов с сонепрерывной структурой).

ТПЭ-С – стироловые соединения (СБС, СЭБС или СЭПС)

ТПЭ-В – вулканизованные соединения ПП/ЭПДМ

ТПЭ-Э – сополиэфирные соединения

ТПЭ-У – термопластичный полиуретан

ТПЭ-А – термопластичный полиамид

Первыми среди полиолефиновых сополимеров (ТЭП-О) были синтезированы этиленпропиленовый каучук и линейный ПЭ низкой плотности (ЛПЭНП). Отсчет времени существования ТЭП-О можно начать с появления ЛПЭНП в конце 1950х годов, хотя в то же самое время велись и разработки по получению изотактического полипропилена.

Полиэтилен

В зависимости от метода получения в настоящее время выпускается несколько типов полиэтилена, различающиеся по плотностям за счет применения разного давления в реакторе при синтезе [30]. Производство ПЭ высокой плотности (ПЭВП) или полиэтилена низкого давления (ПЭНД) базируется на процессах каталитической полимеризации этилена в среде инертных растворителей (парафиновые или ароматические углеводороды при низком давлении 0.2÷6 МПа, температуре 80÷180°C, с использованием металлоорганических катализаторов по ионно-координационному механизму в суспензии, в растворе или в газовой фазе [33], ПЭВП имеет линейную структуру макромолекул с низким содержанием коротких боковых ответвлений.

Разработка технологии производства промышленного ПЭ была осуществлена крупной английской химической компанией *Imperial Chemical Industries (ISI)*. В работе 1940 г. Фокс (*Fox J.*) и Мартин (*Martin A.*) [34] продемонстрировали с помощью инфракрасной спектроскопии, что в производимых компанией ПЭ высокого давления (ПЭВД) или полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) количество метильных групп превышает число концов цепей. Это привело к пониманию того, ПЭВД обладает большим количеством ответвлений в полимерной цепи. Компания *DuPont* получила от *ISI* лицензию на производство ПЭ. Сегодня ПЭНП получают полимеризацией этилена при высоком давлении 100 ÷ 350 МПа и температуре 200 ÷ 300 °C, в

качестве инициаторов используют кислород и перекиси. Полимеризацию этилена осуществляют в массе по свободнорадикальному механизму [35].

Открытие принципиально новых путей получения полимеров, характеризующихся регулярной структурой молекулярной цепи, тесно связано с разработкой методов полимеризации этилена при низком давлении. В результате многолетних работ над поиском оптимальной системы для катализа реакции полимеризации Циглер (*Ziegler K*) с сотрудниками сообщили о разработке технологии Циглер-Мюльхейм, описав результаты в публикациях [36,37].

Полиэтилен Циглера отличался от материала *ICI* более высокой плотностью и повышенной температурой плавления, существенно более высокими значениями модуля жесткости при растяжении и прочности на разрыв. Циглер с сотрудниками выдвинули предположение, что был получен линейный полиэтилен.

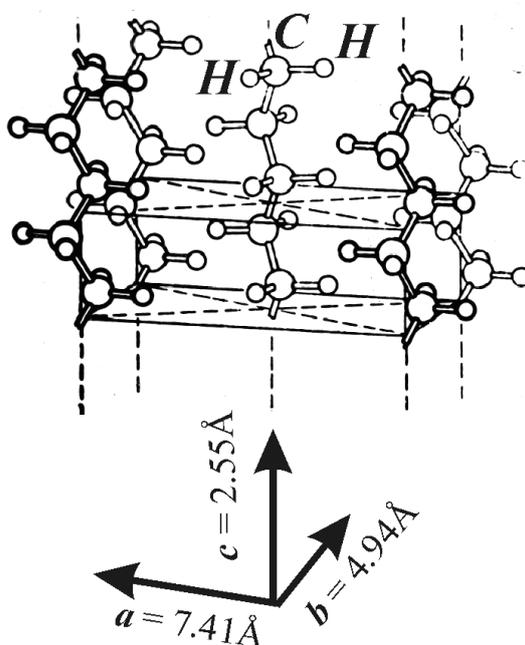


Рисунок 3. Расположение молекулярных цепей ПЭ в кристаллической ячейке, конформация плоского зигзага.

Вскоре после появления первых сообщений о полимеризации этилена при низких давлениях фирмой *Montecatini* и Циглером были зарегистрированы совместные патенты [38,39], в которых описаны основные группы веществ, применяемых в качестве катализаторов. Патенты Циглера с сотрудниками заявляли о приоритете использования катализатора из триалкилалюминия с солями, оксидами или гидроксидами металлов групп IV-B, V-B и III-B периодической таблицы.

Кристаллическая фаза ПЭ может существовать в четырех основных модификациях: орторомбической, гексагональной, моноклинной или триклинной. В случае кристаллизации

ПЭНП получают стабильную орторомбическую модификацию [40,41], при этом макромолекулы полиэтилена в кристаллите принимают конформацию плоского зигзага, а макромолекулы расположены параллельно друг другу и направлены вдоль оси элементарной ячейки (рис 3).

Одной из разновидностей ПЭНП является линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), представляющий собой сополимер этилена с высшими α -олефинами (С6 до С12–С18, главным образом С7–С15, обычно представляющие собой не индивидуальные вещества, а смеси изомеров и гомологов.) Еще в 1957 г. исследователи фирмы *DuPont* запатентовали [42-44] синтез на катализаторах Циглера сополимеров этилена с различным содержанием 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-октена и высших α -полиолефинов, 1-децен и 1-октадецен. Механизм получения ЛПЭНП ионно-координационный, сополимеризация протекает в массе. Значения плотности этих новых полимеров были близки к плотностям ПЭНП *ISI* (0.92 г/см³). Наилучшие механические и оптические свойства среди этих сополимеров были обнаружены у высших олефиновых сомономеров, в том числе 1-октена, 1-децена и высших α -олефинов.

Широко применяются как полиэтилены с сеткой химических узлов зацеплений, так и с сеткой физических узлов. Среди методов получения сшитых полиэтиленов распространены, как физические, так и химические методы, но наибольшее распространение получили методы получения сшитых полиэтиленов перекисным методом (РЕХ-а) и силанольным (РЕХ-б), в свою очередь сшивание радиационным методом (РЕХ-с) используется в меньшей степени по причине сложной организации производства. Поперечные связи между линейными молекулами перекисно- и радиационно-сшитого полиэтилена состоят из групп $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$, в то время как при силанольной сшивке из $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ связей, т.е. при сшивании перекисями, образующиеся при распаде последних радикалы не входят в состав поперечных связей между макромолекулами. Пероксидные сшивки образуются в результате термоиницированной химической реакции между макрорадикалами, образованными вследствие взаимодействия полимерных макромолекул с продуктами распада термически неустойчивых органических соединений – пероксидов и гидропероксидов. Реакцию сшивания проводят в температурном интервале между температурой, превышающую температуру плавления полимера, и температурой деструкции сшивающего агента. Для данного метода характерно использование высокомолекулярных марок ПЭВП. Для силанольной сшивки используют полифункциональные силаны $R'_n\text{SiOR}_{4-n}$, где $R = \text{Alk}$; $R' = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}, \text{Hal}$. В случае использования алкоксисилана, его прививают к полимерной молекуле, под влиянием воды в процессе нагревания происходит омыление легко гидролизующихся функциональных групп алкоксисиланов с образованием силанолов $R_n\text{SiOH}_{4-n}$, которые в свою очередь подвергаются конденсации. В структуре продуктов конденсации есть сдвоенные тетраэдры, образованные атомами кремния с общим кислородом, у остальных атомы кислорода при кремнии имеют свободную валентность, заполненную

органическими радикалами. Таким образом, сшивки между полимерными молекулами состоят из $Si - O - Si$ мостиков. Трехмерная структура, формирующаяся в процессе обработки готового изделия в горячей воде, зависит не только от условий ведения гидротермической обработки (температура и время), но и от вида и количества привитого ненасыщенного кремнийорганического соединения с легкогидролизуемыми группами, а также от типа и количества используемого катализатора гидролитической конденсации. Существуют два варианта технологии силанольной сшивки: *Sioplas* и *Monosil*. В первом случае получают привитой сополимер за счет одновременного введения пероксидов и силанов в расплав полиэтилена, далее в расплав вводят катализатор гидролитической конденсации, формованное изделие сшивается только в горячей ванне или паром. Во втором случае силан прививают к полиэтилену, а подшивание начинается еще в расплаве, но завершается в среде воды или пара. Сшивание полимеров, модифицированных силаном, проводят не только в горячей воде или в результате обработки изделия паром при $100^{\circ}C$, но и водяной дисперсией или раствором катализатора, а также под действием влаги воздуха при хранении. Придание полиолефинам упругих свойств возможно за счет сшивания или же за счет сополимеризации.

ТЭП на основе ПЭ

Одними из наиболее распространенных термоэластопластичных материалов, получаемыми сополимеризацией, являются статистические и блочные сополимеры этилена и α -олефинов, называемые **пластомерами**. Рассматриваемые в работе термоэластопласты – сополимеры ПЭ с α -олефинами представляют собой сегментально-фрагментальные полиблочные блок-сополимеры. Такими химическими корпорациями-гигантами, как *DuPont*TM и *The Dow Chemical Company*, разработаны линейки пластомеров под торговыми *марками Elvaloy*[®] и *INFUSE*TM, соответственно [45,46]. Значительный интерес представляет линейка ТПЭ-О, разработанная компанией *DSM* и в дальнейшем выкупленная компанией *Lanxess*, под торговой маркой *SYNTON*[®] представляет собой сополимеры этилена с гексеном. Марочный ассортимент расширен за счет различного соотношения жестких и гибких блоков и, как следствие, разной плотности. В случае с этими ТЭП механизм их действия основан на сочетании в одной молекуле полиэтиленовых блоков такой длины, при которой не остаются аморфными, с блоками α -олефинов, кристаллизующимися при рабочей температуре и, как следствие, образующими сетку физических связей [47,48]. Одной из основных характеристик ТЭП на основе ПЭ является степень разветвленности молекул, которую можно варьировать от линейной макромолекулы через разветвленную структуру различной степени разветвленности вплоть до разряжено и плотно сшитой. Увеличение разветвленности макромолекул приводит к повышению

эластичности. поведение при растяжении материала изменяется от типичного для термопластов, необратимого и происходящего с образованием шейки, до поведения, характерного для эластомеров – однородная и обратимая деформация вплоть до удлинения в несколько сотен процентов.

Обратной стороной сшивания является снижение степени кристалличности, повысить модуль, жесткость, можно, например, путем введения нуклеаторов кристаллизации, например детонационных алмазов нанометрового размера [49]. В ряде работ показано, что введение углеродных дисперсных наполнителей в эластические материалы приводит к повышению прочностных свойств [50-53]. Активированная поверхность функциональных наполнителей способствует образованию сетки физических зацеплений в полимерном материале, а в случае ТЭП должна приводить к ее уплотнению.

Полипропилен

Полипропилен, наряду с полиэтиленом и другими крупнотоннажными полимерами, относится к числу важнейших видов полимеров современной нефтехимической промышленности. Промышленность пластмасс выпускает богатый ассортимент полимеров пропилена с различными свойствами в зависимости от условий переработки и назначения изделия. В настоящее время все большее количество полипропилена идет на изготовление изделий для ответственных технических целей (трубы, пленка, волокно и т. д.). Очень важную роль в этом сыграл, естественно, прогресс в области стабилизации полипропилена от термоокислительной и световой деструкции [54]. Открытие стереоспецифических катализаторов представляло большой промышленный интерес и вызвало целый ряд исследований в области полимеризации олефинов. Так, циглеровские катализаторы, предложенные первоначально для производства линейного полиэтилена, были первыми катализаторами и при получении стереорегулярных полиолефинов, например изотактического полипропилена.

Строение макромолекул полиолефинов и характер их взаимной укладки относительно друг друга в конденсированном состоянии в значительной степени влияет на макроскопические свойства материалов на их основе. В зависимости от условий проведения процесса полимеризации пропилена получают полимеры с различной молекулярной структурой, которая определяет их физико-механические свойства и, как следствие, пригодность для той или иной цели. При рассмотрении линейных полимеров необходимо иметь в виду, что для них характерно полиморфное состояние: в них могут существовать области различной степени упорядоченности – от полностью неупорядоченных аморфных до областей с разной степенью плоскостной и пространственной упорядоченности (рис. 4) [55,56]. В аморфных, т.е. стерически

полностью неупорядоченных областях, и мезоморфных областях, характеризующихся нематическим, нематически-сметическим или сметически-гексагональным расположением цепных молекул, отсутствует трехмерная периодическая повторяемость, и как следствие они являются некристаллическими.

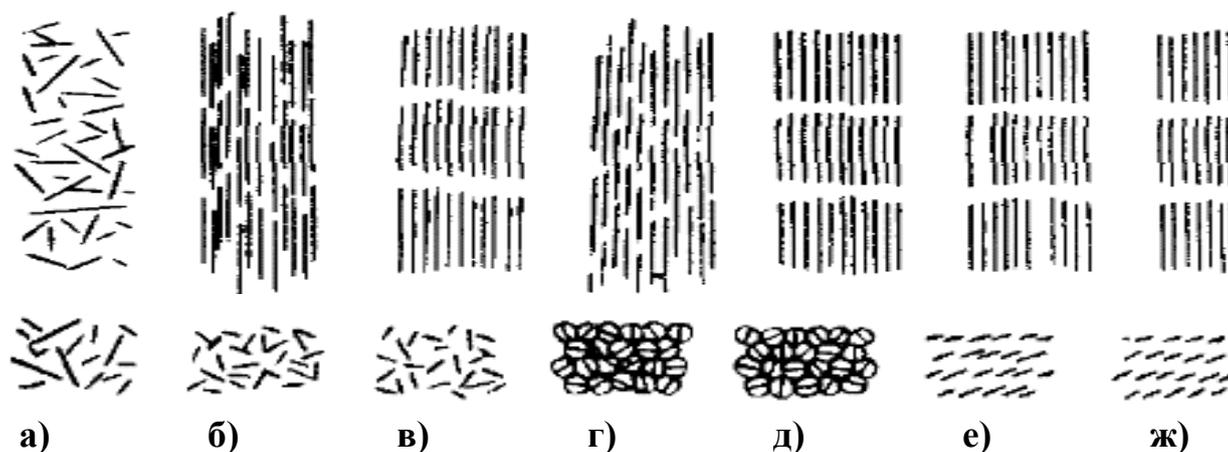


Рисунок 4. Схематическое изображение расположения цепей макромолекул [57]: а) аморфное, б) нематическое, в) сметическое, г) нематически-гексагональное, д) сметически-гексагональное, е) неидеально-регулярное расположение кристаллическое, ж) идеально-кристаллическое.

В тоже время области, в которых сегменты макромолекул располагаются в строго определенной трехмерной решетке являются кристаллическими. Поскольку размер кристаллических областей мал по сравнению с длиной молекулы, одна и та же полимерная молекула может проходить как через аморфные, так и через кристаллические области и именно поэтому аморфные и кристаллические области в полимере невозможно механически отделить друг от друга [22].

Открытие стереоспецифической полимеризации положило начало новому этапу в исследовании структуры и свойств полипропилена. В зависимости от условий полимеризации, от применяемой системы катализа могут быть получены стереоизомеры полипропилена различных типов: изотактические, синдиотактические, атактические и стереоблочные.

Стереоизомеры существенно различаются по механическим, физическим и химическим свойствам. Атактический полипропилен представляет собой каучукоподобный продукт с хорошей текучестью, температура плавления около 80°C , плотностью 0.85 г/см^3 [58], он хорошо растворяется в диэтиловом эфире и в холодном н-гептане. Изотактический полипропилен по своим свойствам выгодно отличается от атактического. В частности, он обладает более высоким модулем упругости, большей плотностью ($0.90\div 0.91 \text{ г/см}^3$), температурой плавления ($165\div 170^{\circ}\text{C}$) [59], лучшей химической стойкостью, он растворим в ограниченном количестве

растворителей, такие как: тетралин, декалин, ксилол, толуол и только при температурах выше 100°C. Макромолекулы изотактического полипропилена имеют третичную симметрию, так как группы CH_3 вдоль главной углеводородной цепи располагаются по спирали. По данным рентгеноструктурного анализа, стереоблоксополимер ПП обнаруживает определенную кристалличность, которая не может быть такой же полной, как у чисто изотактических фракций, поскольку атактические участки вызывают нарушения в кристаллической решетке [60]. В целом температура плавления изотактического ПП с возрастанием атактических фракций снижается незначительно, тогда, как температура плавления стереоблоксополимера с понижением кристалличности резко падает.

Определение стереоизомерного состава полипропилена обычно производят методом последовательного экстрагирования [61], основанном на резком различии в растворимости аморфной и кристаллической фракций. Как правило, экстрагирование осуществляют кипящими растворителями в такой последовательности: вначале из полипропилена ацетоном экстрагируют маслообразные, низкомолекулярные атактические полимеры, затем эфиром – высокомолекулярные атактические каучукоподобные полимеры и парафиновыми углеводородами $\text{C}_5\text{--C}_7$ – стереоблочные фракции со все более высокими молекулярным весом и степенью кристалличности. Точность разделения стереоблочных фракций, однако, весьма относительна, так как при последовательном экстрагировании их парафиновыми углеводородами из полипропилена извлекаются также и изотактические полимеры низких молекулярных весов. Остаток после экстракции кипящим n -гептаном представляет собой изотактический полимер. его количество, выраженное в процентах, служит показателем изотактичности полимера.

Катализ

Неоспоримым является тот факт, что свойства сополимеров существенно зависят от структуры мономерной или полимерной молекулы, которая в свою очередь определяется методом синтеза, а значит технологическим оформлением процесса образования сополимера, типом используемых в процессе синтеза веществ. При проведении сополимеризации – совместной полимеризации двух или более мономеров, – важным является то, что не все мономеры, способные к полимеризации, могут вступать в реакцию: из-за взаимного влияния мономеров и растущих цепей процесс сополимеризации более затруднен. Кроме того, некоторые соединения, не способные к полимеризации, могут сополимеризоваться друг с другом. Возможна также сополимеризация вещества, не способного к полимеризации, и мономера, способного к ней. Основопологающим при сополимеризации является строение мономеров, поскольку

сополимеризация протекает легче у мономеров, схожих по своему строению [62]. Тем не менее управлять процессом полимеризации и тем более сополимеризации необходимо с позиции катализа, подбора оптимальных соединений и условий их применения.

Разработки Циглера в области синтеза полиэтилена послужили толчком для химиков и промышленных фирм во всем мире для развития дальнейших исследований в области модификации и усовершенствования систем инициации полимеризации. Было испробовано несколько поколений катализаторов Циглера-Натты прежде, чем удалось достичь высокого выхода и высокой тактичности полипропилена. Известно [63,64], что разработано шесть поколений катализаторов для получения изотактического полипропилена на основе катализирующих систем Циглера-Натты разработки были проведены в том числе компанией *Montecatini-Himont*. За прошлые три десятилетия произошли существенные подвижки в области синтеза ПП различной стереорегулярности, позволив таким образом получить огромный спектр материалов на основе ПП, в интервале свойств от присущих типичным упорядоченным пластмассам вплоть до низкокristаллических эластомеров. Особый интерес с точки зрения совершенствования катализа представляют именно термоэластопластичные сополимеры на основе ПП, ведь для их синтеза неактуально применение катализаторов Циглера-Натты первых поколений [65-67]. В свою очередь композиции на основе переходных металлов, а именно, сетчатые комплексы, базирующиеся на соединениях переходного металла на основе циклопента[b]флуоренильной группы, связанные этиленовыми мостиками флуоренил-инденильные лиганды и подобные металлоценовые катализаторы типа *M* демонстрируют свою высокую каталитическую активность и потенциал для разработок в этой сфере [68-70].

Интерес исследователей в 70х годах был привлечен к представленным ниже системам. Принцип повышения активности катализатора основан на том, что при добавлении воды к алкилалюминиевому сокатализатору последний превращается в сложные алюмосилоксаны. При использовании триалкилалюминия образовывается метилалюминооксан, обладающий высокой реактивностью и имеющий следующую структуру:



где R – алкильная группа; C_p – циклопентадиен [71].

Развитие катализаторов циглеровского типа увенчалось созданием стереоспецифических металлоценовых катализаторов шестого поколения. Посредством использования металлоценовых катализаторов можно производить синдиотактические полиолефины, а также

полиолефины с высокой стереорегулярностью и с регулируемой микроструктурой. Синтезированные с использованием данных катализаторов полимеры имеют достаточно узкое молекулярно-массовое распределение.

В настоящее время интерес к новым сополимерам, синтезируемым на металлоценовых катализаторах, и их промышленному производству лишь возрастает. Значительные усилия предпринимаются компанией *Dow Chemical*, обладающей катализатором с ограниченной геометрией, и технологией *Insite*®, используемой в производстве этиленоктеных сополимеров [47] с высоким содержанием звеньев октена. Эти сополимеры относят к полиэтилену очень низкой плотности (ПЭОНП). Это типичные термоэластопласты, которым присущи свойства характерные сетчатым полимерам [47,72].

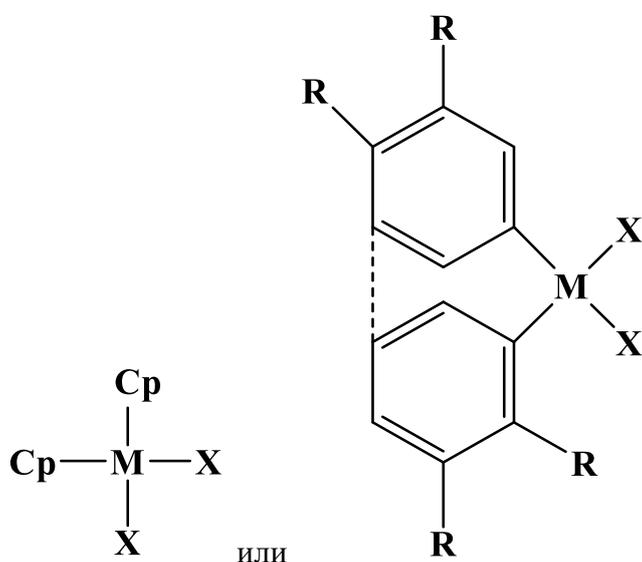


Рисунок 5. Стереоспецифические металлоценовые катализаторы шестого поколения. X: –Cl или галогид; R: –H или алкил; металл M: обычно Zr, Ti или Hf; пунктирная линия показывает возможное образование мостика.

Аналогичное семейство эластомерных сополимеров низкой плотности, а именно сополимеры бутена, гексена и октена, было разработаны компанией *Exxon*, трансформировавшейся в *Exxon Mobil* сегодня. По упомянутой технологии *Insite*® также синтезированы этиленстирольные статистические сополимеры различного состава. Значительно меньше внимание компанией уделялось стереоблоксополимерам изотактического полипропилена. В то же время компания *Sasol* разработала и ищет пути для промышленного производства статистических сополимеров изотактического полипропилена с изотактическими пентеновыми включениями [73]. Подобные ТЭП обладают достаточно низкими значениями плотности и улучшенной прозрачностью. Различная стереорегулярность ПП, задаваемая симметрией катализатора и условиями полимеризации, расширяет возможности для регулирования надмолекулярной структуры полимера. Кроме того, привлекательность

альтернативных циглеровским системам катализа, заключается в возможности получения сверхвысокомолекулярных материалов со всеми вытекающими преимуществами [74,75]. Но не стоит забывать, что последние гетерогенные серии катализаторов циглеровского типа успешно применяются при синтезе ТЭП.

ТЭП на основе ПП

Как было сказано выше, сегменты термоэластопластичных блок-сополимеров могут быть как аморфными, так и кристаллическими. Чередование в макромолекуле сегментов с различной тактичностью, атактические и изотактические для полимера с одним и тем же химическим составом, позволяет получить термоэластопластичный материал со всеми присущими ему особенностями. Такой стереоблоксополимер принят за идеальную модель в работе.

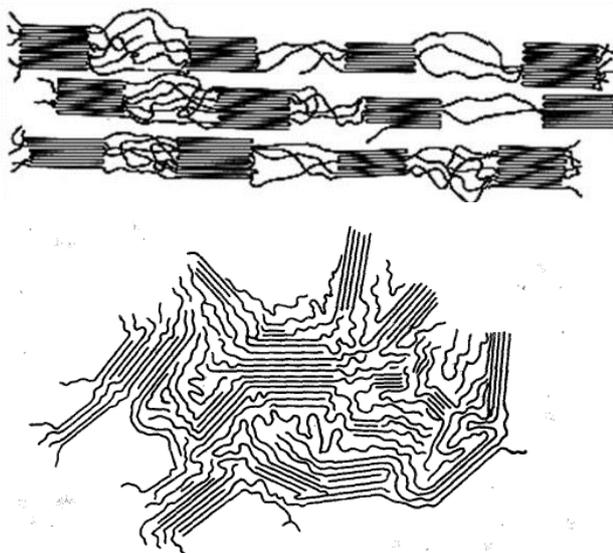


Рисунок 6. Сетка, состоящая из кристаллитов изотактического ПП, которые разделены аморфными областями, состоящими из атактических участков.

Изотактический ПП характеризуется наличием только одного типа асимметрического атома углерода – *l* или *d*, то есть наличием метильных групп, расположенных по одну сторону от воображаемой плоскости главной цепи, и представляет собой регулярно построенные цепи вдоль винтовой оси. В начале 1940-х годов Банн (*Bunn C*) [76] опубликовал результаты теоретического исследования, посвященного возможным конформациям в неизвестных тогда стереорегулярных виниловых соединениях. Для цепных структур с регулярной асимметрией, то есть изотактических полимеров, им было предсказано чередование вдоль цепи конформаций транс/гош/транс/гош (TG TG) у которые должны давать спираль 3_1 с шагом 6.2 Å. В статье 1947 г. с помощью метода рентгеновской дифракции Банн развил исследование стереохимии полимеров [77]. В иПП кроме пространственного порядка в цепи (положения метильных групп

СН₃) различают две энантиоморфные конформации цепи в иПП: правая и левая спирали [78]. Спираль 3₁ с шагом 6.5 Å была получена на основании расчета минимума потенциальной энергии, как функции углов связи при условии периодичности.

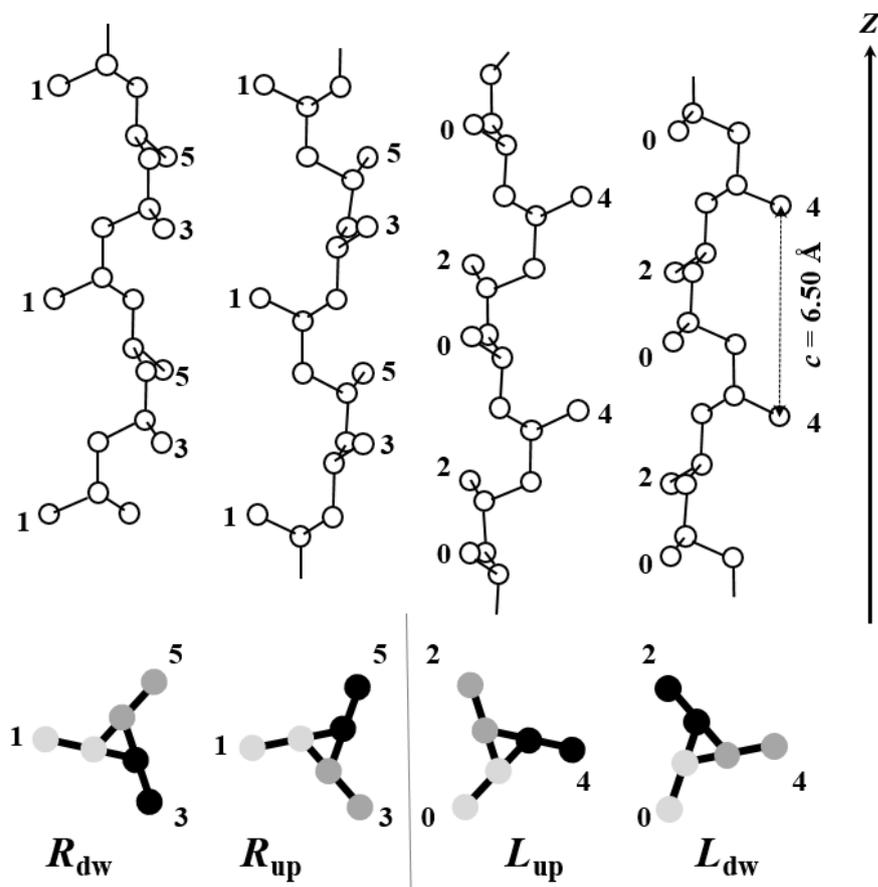


Рисунок 7. Право- (R) и лево- (L) закрученные участки молекул с указанными возможными направлениями вверх (+) и вниз (-) для каждой спирали.

В случае, если концы спирали различимы, существует два возможных направления движения в выбранной спирали от одного конца к другому +/- . Таким образом, возможно четыре положения цепи в пространстве, представленные на рис. 7. Различные варианты упаковки правых и левых спиралей подтверждаются экспериментально наличием трех кристаллических полиморфных модификаций α - моноклинная, β - гексагональная, γ - орторомбическая фазы.

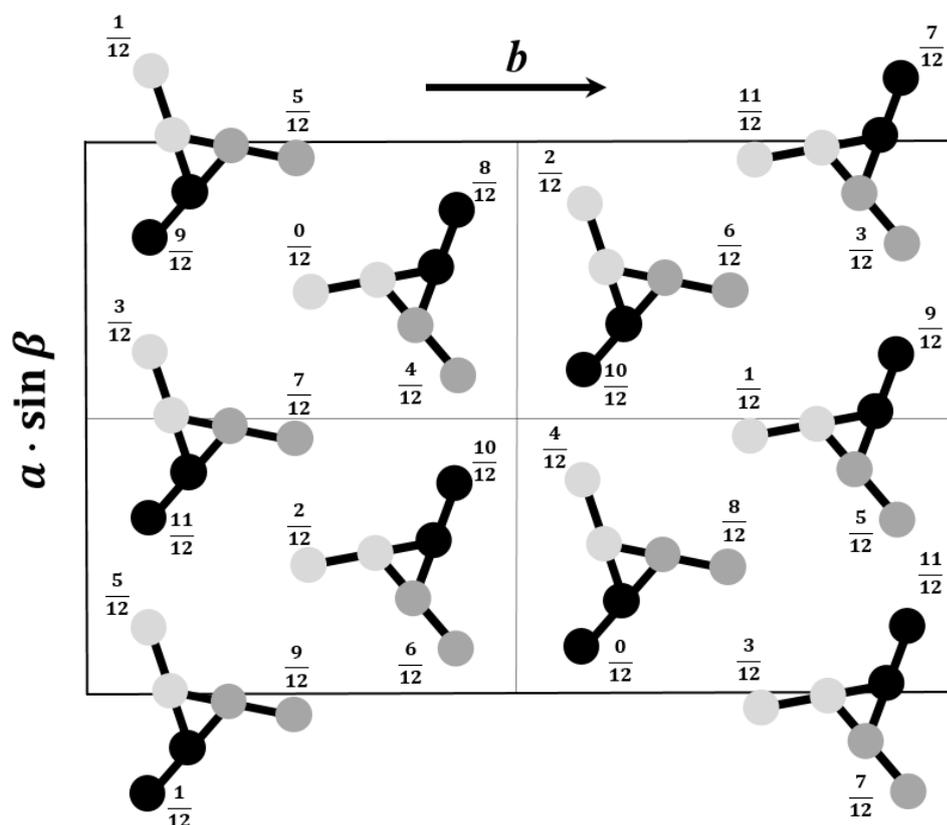


Рисунок 8. Модель упаковки право- и лево- ориентированных цепей в α -фазе иПП, наблюдаемая вдоль оси c .

Характеристики наиболее стабильной α -фазы представлены Натта и Коррадини в 1955 – 60 гг., ими определены параметры элементарной моноклинной ячейки для кристаллической решетки ($a = 6.67 \text{ \AA}$, $b = 20.8 \text{ \AA}$, $c = 6.50 \text{ \AA}$, $\beta = 98.67^\circ$) [79,80].

Спирали упакованы параллельно друг другу вдоль оси c . Левые и правые спирали с одинаковым направлением вдоль цепи объединяются друг с другом. Каждая такая пара ($L + R$) с парами такого же направления (вверх или вниз) образует плоскость – бислою (рис. 8). Образованные плоскости из двух спиралей чередуются между собой в направлении оси b . Ориентация спиралей, одинаковая для всего бислоя, не коррелирует с ориентациями в соседних плоскостях. При синтезе на гетерогенных катализаторах Циглера-Натта получается именно наиболее стабильная α -фаза.

Гамма модификация иПП представляет собой кристаллическую структуру, в элементарной ячейке которой, цепи не параллельны друг другу [81]. Впервые решетка γ -фазы была определена Брюкнером (*Bruckner S*) и Мейле (*Meille S*) в 1989г. [82]. Она представляет собой орторомбическую ячейку с параметрами $a = 8.54 \text{ \AA}$, $b = 9.93 \text{ \AA}$, $c = 42.41 \text{ \AA}$. Как и в α -фазе, в γ -фазе можно выделить плоскости, состоящие из двух спиралей различной ориентации, образующих бислою. Соседние бислои ориентированы почти перпендикулярно друг к другу ($\sim 81^\circ$). Присутствие γ -фазы характерно для низкомолекулярного иПП, поскольку в них

обнаруживается значительное количество дефектов. Формирование γ -фазы можно осуществить при медленных скоростях охлаждения и повышенном давлении. Зарождение γ -фазы наблюдается при эпитаксиальной кристаллизации в присутствии α -фазы, как бы на материнских lamелях α -фазы. Зародышем для роста дочерних lamелей как в α - так и в γ -форме может служить α -фаза [83]. Когда смежный бислоем, цепи в котором расположены нормально к цепям материнской lamели, контактирует со спиральями противоположной хиральности (L и R или R и L), образуется дочерняя α -фаза. В случае сближения спиралей с одинаковой хиральностью (L и L или R и R) образуется γ -фаза (или α/γ беспорядочная модификация). В обоих случаях цепи расположены под углом $\sim 81^\circ$ к цепям материнской lamели (рис. 9). При дальнейшем росте γ -фазы бислои продолжают укладываться почти нормально друг к другу, а дочерняя lamель в результате образует угол 40° с подложкой. Расчеты по энергии конформации и упаковки показывают одинаковую стабильность α - и γ -фазы.

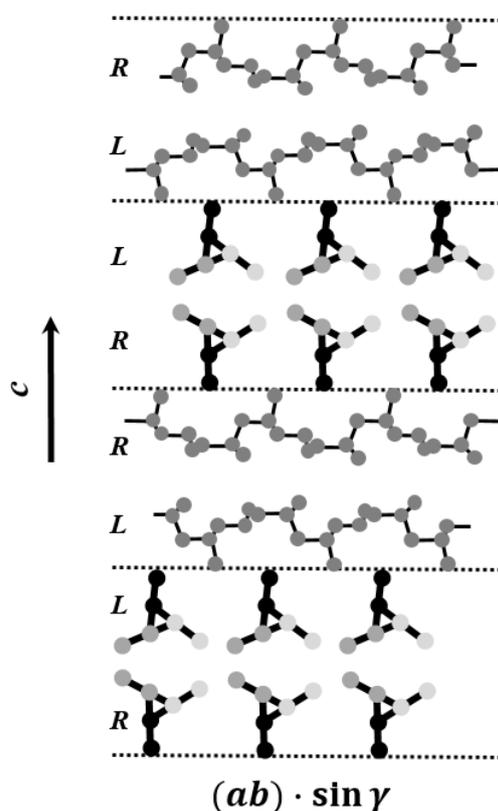


Рисунок 9. Упаковка молекулярных цепей в γ -фазе иПП.

Кристаллическая β -форма была впервые идентифицирована Кейтом (*Keith H*) [84]. Наиболее вероятная упаковка, предложенная Тёрнер-Джонсом, представляет собой гексагональную 12-ти цепочечную ячейку с параметрами $a = b = 22.03 \text{ \AA}$, $c = 6.49 \text{ \AA}$ (рис. 10) [80].

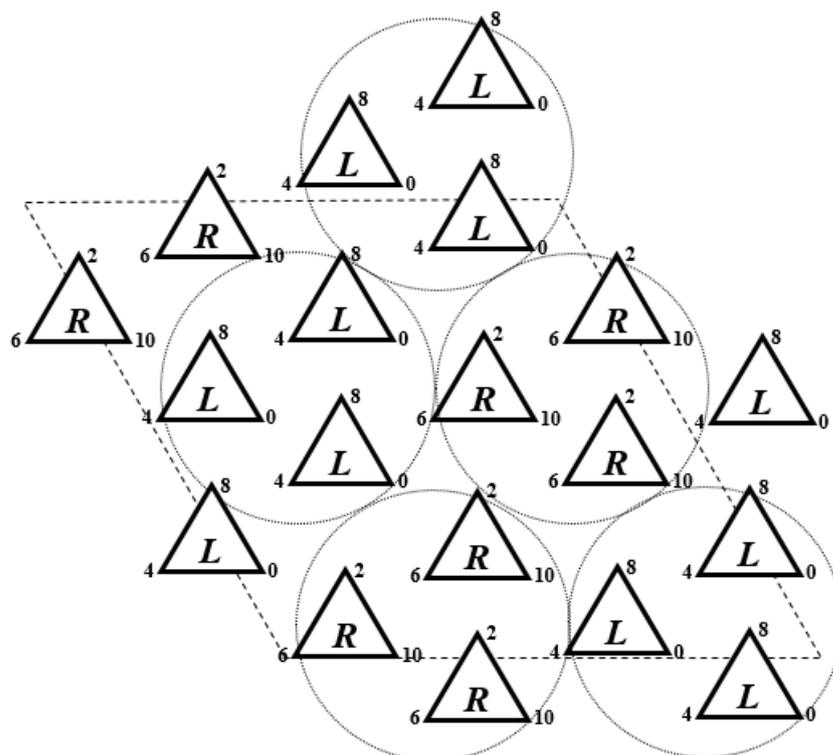


Рисунок 10. Упаковка β -фазы иПП, в которой спирали одинаковой ориентации объединены в триплеты.

В дополнение к указанным типам кристаллических структур существует закаленная форма иПП, называемая мезоморфной или смектической фазой. Называя эту промежуточную фазу смектической, подчеркивают, что степень упорядоченности выше, чем у жидких кристаллов, для которых характерен только одноосный порядок. Мезоморфный иПП, имеет степень упорядоченности промежуточную между кристаллической и аморфной фазами. Мезоморфная фаза – это частично упорядоченная фаза, в которой отдельные цепи сохраняют, на протяжении большей части своей длины, конформацию 3_1 спирали. Впервые мезоморфный иПП был получен Натта [36] путем закалки расплавленного иПП в ледяной воде. Согласно Натта, при закалке иПП нарушается порядок упаковки макромолекулярных цепей, вследствие чего образуется дефектная смектическая форма. Позднее Натта и Коррадини [79] обнаружили корреляцию в параметрах кристаллических ячеек для смектической и моноклинной форм, на основании чего было сделано предположение, что смектические кристаллиты представляют собой мелкие и дефектные кристаллиты α -формы. На отсутствие дальнего порядка в кристаллитах смектической формы также указывал Миллер (*Miller R.*) [85], объясняя этот факт наличием структурных нарушений в кристаллитах. Мезофаза содержит пачки параллельно вытянутых право- и лево-вращающихся спиралей, в которых в плоскости перпендикулярной к осям цепей наблюдается меньший порядок, чем в направлении параллельном к осям. Пачки в мезофазе характеризуются следующими особенностями: параллельность осей сохраняется примерно на протяжении тройки

цепей; среднее расстояние между цепями близко к 6.0 \AA ; приблизительное постоянство доли спиралей, находящихся в паре, как в α -фазе; локальная взаимосвязь в вершинах соседних спиралей.

В некоторых работах также было обнаружено, что при отжиге при температурах выше 80°C мезоморфная структура иПП переходит в моноклинную α -форму [86,87]. Возможность, что частично ориентированная фаза состоит из мелких кристалликов α -иПП или, β -иПП следует исключить. Хотя при сравнении дифракционных картин трёх фаз, можно заметить, что два самых интенсивных широких максимума мезоформы в 14.8° и 21.2° близки по положению и относительным интенсивностям к двум наиболее характерным рефлексам β -фазы. Несмотря на существование трех кристаллических модификаций (α -, β -, γ -фаза) и промежуточной мезофазы для объяснения экспериментальных данных предложено существование промежуточной разупорядоченной кристаллической модификации иПП, представляющей α/γ беспорядок [88].

Разупорядоченная α/γ форма рассматривается как произвольное чередование бислоев в направлении $b_\alpha (\equiv c_\gamma)$ с цепями, у которых оси параллельны (как в α -фазе) или наклонены под углом 81° (как в γ -фазе) к друг другу.

При механических испытаниях ПП наряду с аморфными областями деформации подвергается также и кристаллическая фаза, поэтому важно представлять особенности строения ориентированных волокон ПП, т.к. при одноосном растяжении возможно не только деформация или разрушение исходной ламелярной структуры, но также и возникновение новой фибриллярной структуры различной кристаллической модификации.

При ориентации α -фазы в большинстве случаев наблюдается c -осевая ориентация, при которой оси макромолекул параллельны направлению вытяжки, как наиболее распространенная морфология волокон. Однако в образцах, вытянутых при высоких температурах, возможно ламеллярное ветвление (*lamellar branching*). Угол ветвления между осями цепей совпадает с параметром $\beta = 98.67^\circ$ для моноклинной элементарной ячейки α -фазы. Таким образом, если материнская ламель имеет c_α -осевую ориентацию, то дочерняя ламель имеет ось a направленную параллельно оси волокна (a_α -осевая ориентация). Происхождение ламеллярного ветвления истинно кристаллографическое и относится к случаю самоэпитаксии в результате близких значений длин базисных векторов a_α и c_α [89]. Такой тип скрещенной морфологии характерен для α -фазы полученной, как из раствора, так и для волокон, ориентированных при повышенных температурах [90,91].

Можно ожидать, что кристаллиты различных типов будут по-разному влиять на механическое поведение материала, на механические свойства ПП может оказывать влияние не только тип кристаллической решетки, но и направление приложенного напряжения по отношению к осям кристаллов. В работе представлен подробный анализ морфологии образцов

ПП с различной степенью изотактичности для и установления корреляции между морфологией таких материалов и их механическими свойствами. Полученные экспериментальные данные рассмотрены в рамках различных теорий, в том числе в рамках классической статистической теории высокоэластичности наряду с более совершенными моделями, чтобы разработать теоретическое описание всей кривой напряжение-деформация и объяснять влияние различных кристаллических образований на упругие свойства материалов.

Объекты и методы исследования

Объекты исследования

В работе было изучено поведение двух различных термоэластопластичных систем на основе крупнотоннажных полимеров с регулируемой степенью кристалличности – иПП с различной концентрацией атактических дефектов и ПЭ с варьируемой в широких пределах концентрацией боковых ответвлений (сополимеры этилена с бутеном или гексеном).

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.

Структурные и теплофизические характеристики исследованных образцов изотактического полипропилена приведены в Таблице 1. Их синтезировали в присутствии металлоценового катализатора (первый индекс М в аббревиатуре образца) или катализатора Циглера-Натты (первый индекс ЦН в аббревиатуре) для полимера с изотактичностью выше 95%. Детальное описание синтеза указанных соединений можно найти в [67]. Содержание пентад $[mmmm]$ в полученных полимерах составило 25, 29, 50, 78 и свыше 95% (второй и третий знаки в аббревиатуре образцов), их полидисперсность составила $M_w / M_n \sim 2$.

Пленки толщиной $0.5 \div 0.7$ мм получали методом прямого прессования на гидравлическом прессе. В зависимости от изотактичности температуру прессования варьировали в интервале $100 \div 250^\circ\text{C}$, давление прессования поддерживали на уровне 15 МПа. Для образцов с последующей закалкой в ледяной воде принят добавочный индекс 3, а с медленным охлаждением со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ – индекс 0, соответственно. Для физико-механических испытаний из отпрессованных пластин были вырублены стандартные лопатки типа 2 по ГОСТ 14236 – 81 «Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение».

Для обозначения образцов сополимеров этилена с бутеном или гексеном в настоящей работе была принята следующая маркировка образцов: XXXXX-YYY, где XXXX – наименование полимера, а YYY – три значащие цифры плотности полимера. Более подробно их молекулярно-массовые характеристики, а также показатель текучести расплава (ПТР) представлены в Таблице 2.

Следует обратить внимание на то, что образцы ПЭ имеют различную молекулярную массу и, как следствие ПТР. Кажущаяся чрезвычайно высокая полидисперсность ПЭВП-949 связана бимодальным характером его молекулярно-массового распределения.

Таблица 2.

Молекулярные характеристики исследованных сополимеров этилена

Образец	ρ , г/см ³	ПТР	Сомономер	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

Пленки толщиной в 2 мм были приготовлены методом прямого прессования таблеток. Прессование проводили при 160°C, давление прессования при этом изменяли следующим образом: 5 мин при нагрузке 0 кН, 3 мин при 10 кН, 3 мин при 50 кН, после этого образцы охлаждали до 22°C при 180 кН. После прессования полученные пластины подвергали отжигу в течение одного часа при 120°C и затем медленно охлаждали до 22°C путем отключения нагрева в камере. Из отпрессованных пластин были вырублены образцы типа 3 по ISO37 1994 (E).

Для выявления воздействия метода получения образцов ПЭ на их термическую предысторию были изучены два типа образцов: 1) закаленные в смеси холодной воды со льдом и 2) медленно охлажденные пленки.

Методы исследования

В настоящей работе фазовое поведение систем было изучено с применением методов рентгеноструктурного анализа в больших и малых углах, а также дифференциальной сканирующей калориметрии. Физико-механический метод испытаний на растяжение успешно дополнен обширным арсеналом теоретических моделей деформации (Ховард, Муни-Ривлин, Арруда-Бойс, скользящие узлы), позволившим провести детальный анализ сеток молекулярных зацеплений в исследованных полимерных материалах, исследовать взаимосвязь ее структуры как с исходными параметрами, задаваемыми в ходе синтеза и разработки материала, так и с эксплуатационными физико-механическими свойствами.

Кроме того, в исследовании использован уникальный метод деформационной калориметрии [92,93], сочетание которого с описанными выше методиками позволяет надежно установить взаимосвязь между молекулярным откликом на деформацию и изменениями полимерной системы на макроскопическом уровне [94]. На основании этих данных можно выявить важные аспекты механического поведения полимерных систем, таких как вклад энергии в эластичность каучукоподобной матрицы, ограниченность растяжимости полимерной цепи, обратимость деформации, явления гистерезиса при циклической деформации и роль жестких доменов при больших кратностях вытяжки. Помимо этого, возможно выявлять фазовые переходы, изучать индуцированную деформацией кристаллизацию и определять природу поперечных связей в полимерах. Основными методами в данной работе являются методы, позволяющие наиболее полно

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Теплофизические свойства всех образцов исследовали с помощью на калориметре *DSC-7* производства *Perkin-Elmer*, а также калориметра *DSC-30 Mettler Toledo* в температурном интервале $(-150) \div (+250)^\circ\text{C}$ со скоростью нагревания / охлаждения $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ в азоте (продувка со скоростью 20 мл/мин). Температуру плавления / кристаллизации определяли, как максимум пика соответствующего эффекта на кривой ДСК.

Степень кристалличности определяется из соотношения

$$K_{\text{ДСК}} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100\%}} \quad (7)$$

где ΔH_f – энтальпия перехода, рассчитанная, как площадь соответствующего пика на кривой ДСК, а $\Delta H_{f100\%}$ – теплота плавления полностью кристаллического полимера:

$$\Delta H_{f100\%} (\text{ПП}) = 169 \text{ Дж/г} [95],$$

$$\Delta H_{f100\%} (\text{ПЭ}) = 293 \text{ Дж/г, как для ЛПЭНП, так и для ПЭВП} [95].$$

Деформационная калориметрия

Исследование энтропийных и энергетических эффектов, возникающих при растяжении, были проведены с помощью разработанного в лаборатории деформационного калориметра, позволяющего одновременно регистрировать усилие при деформации и тепловые эффекты, с ней связанные [96-98]. Точность измерения составляла $5 \cdot 10^{-5}$ Н и $10^{-3} \div 10^{-4}$ кал соответственно. Полимерные образцы в форме лопаток с длиной рабочей части 9 мм и шириной 2 мм закрепляли в специальных зажимах внутри измерительной ячейки калориметра, а затем растягивали с постоянной скоростью 11 или 18 мм/мин до заданной деформации, останавливали растяжение и, после полной записи теплового эффекта, образцы сокращали до состояния, при котором напряжение в них было равно нулю. В дальнейшем опыты повторяли, постепенно наращивая деформацию. Одновременно регистрировали зависимость деформирующего усилия от времени. Пример записи деформационно-калориметрического эксперимента представлен на рис. 11.

Значение механической работы (W) и тепловых эффектов (Q) при данной деформации рассчитывали по площадям под соответствующими кривыми. Точность их определения составляла 2%. По результатам измерения механической работы и теплового эффекта определяли изменение внутренней энергии при деформации $\Delta U = W + Q$.

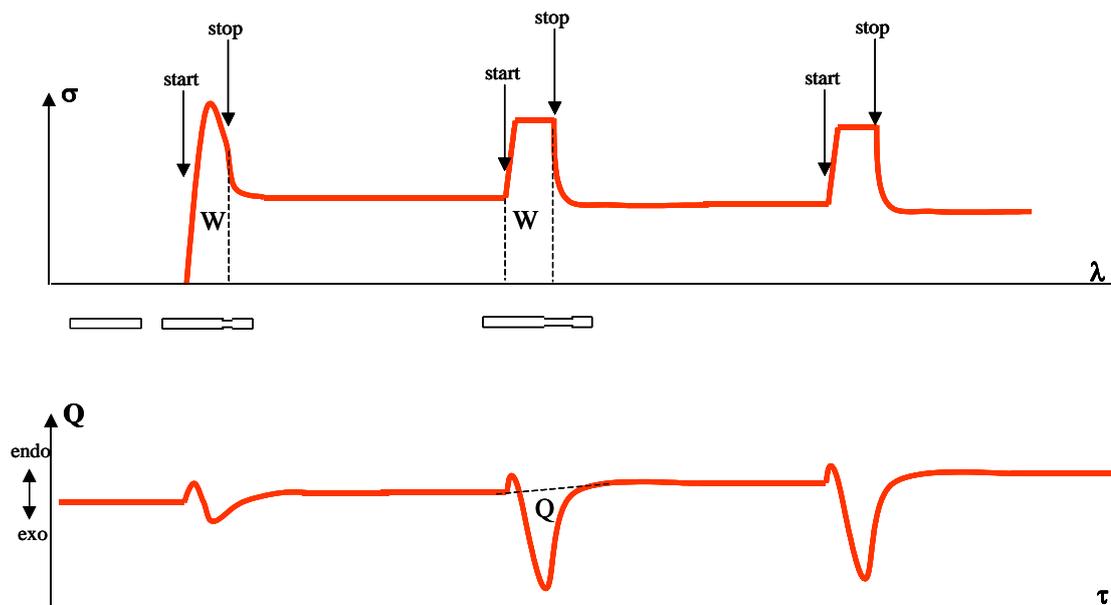


Рисунок 11. Схема деформационно-калориметрического эксперимента – циклическая деформация образцов ПЭВП-964.

В гауссовых полимерных сетках доля изменения внутренней энергии в общей работе деформации составляет [96]

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

(8)

Поскольку коэффициент температурного расширения невозмущенных полимерных клубков зависит от молекулярной структуры полимера, он может быть как положительным, так и отрицательным. Соответственно, растяжение полимерного образца может сопровождаться как увеличением, так и уменьшением внутренней энергии. При постоянном давлении и температуре необходимо также учитывать тепловое расширение каучука, приводящее к изменениям энергии молекулярных взаимодействий, обусловленным изменениями объема образца в процессе деформации. Изменение внутренней энергии, связанные с изменением свободного объема в материале, определяется степенью деформации λ и объемным коэффициентом температурного расширения $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$:

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

(9)

Таким образом,

$$\left(\frac{\Delta U}{W}\right)_{P,T} = \left(\frac{\Delta U}{W}\right)_{V,T} + \frac{2\alpha T}{\lambda^2 + \lambda - 2} \quad (10)$$

Из уравнения (10) видно, что вклад внутренней энергии в работу деформации существенно зависят от степени растяжения, резко возрастают при малых значениях λ и спадая при дальнейшей вытяжке. Полученные значения $(\Delta U/W)_{V,T}$ использовали для расчета внутримолекулярных

$$\left(\frac{\Delta U}{W}\right)_{V,T_{\text{конф}}} = W_{\text{эксп}} \cdot \left(\frac{\Delta U}{W}\right)_{V,T} \quad (11)$$

и межмолекулярных $(\Delta U)_{\Delta V}$ вкладов в общие изменения внутренней энергии при деформации.

Эксперименты проводили при 20°C и 70°C, используя несколько различных *схем деформации*:

Схема деформации 1. Образцы ЛПЭНП-918 растягивали до выбранной степени ориентации с постоянной скоростью, одновременно регистрируя кривую напряжение-деформация и энергетические эффекты вытяжки. После установления термодинамического равновесия напряжение уменьшали с той же скоростью до нуля. Вытяжку до бóльшей степени вытяжки проводили, используя новый образец.

Схема деформации 2. Образцы ЛПЭНП-918, ЛПЭНП-926 и ПЭВП-949 растягивали при $T = 20^\circ\text{C}$ до $\lambda = 6$, после регистрации энергетических эффектов они были сжаты до нулевого напряжения. Энергетические эффекты снова регистрировали, и цикл повторяли еще два раза. Ту же схему применяли для исследования циклических деформаций в ПЭВП-984 при $T = 70^\circ\text{C}$.

Схема деформации 3. Образцы ПЭВП-964 растягивали при 20°C или 70°C до выбранной степени деформации, а затем сразу же отпускали до нулевого напряжения.

Схема деформации 4. Образцы ПЭВП-964 растягивали при 70°C поэтапно (по 50%), последовательно наращивая степень деформации (без сжатия). После каждого этапа растяжения регистрировали энергетические эффекты.

Физико-механические испытания

Для определения прочностных и деформационных характеристик твердых полимеров проводят их механические испытания на образцах. Измерение деформационных свойств образцов в режиме одноосного растяжения занимает особое, доминирующее место среди других методов испытания, несмотря на определенные трудности интерпретации экспериментальных результатов и то, что в практике эксплуатации изделий чистое растяжение представляется скорее исключением.

Все эксперименты на растяжение проведены в соответствии с ГОСТ 32656-2014 («Композиты полимерные. Методы испытаний. Испытания на растяжение») и ISO 527-1:2012 (Пластмассы. Определение механических свойств при растяжении. Часть 1. Общие принципы).

При исследовании образцов на основе иПП эксперимент осуществляли на универсальной настольной электромеханической испытательной машине *Instron 6022* производства фирмы *Instron Illinois Tool Works Inc.* Размер рабочего участка образцов $L = 20$ мм $b_1 = 5$ мм, типоразмер *1B* в соответствии с ГОСТ 32656-2014. Лопатки изготавливали методом литьевого прессования, $5 \div 8$ образцов каждого состава. Испытание на растяжение реализовывали при скорости движения зажима 10 мм/мин и температуре 22°C. Кратность вытяжки определяли по изменению положения отметок на лопатках.

Аморфные образцы М 25 и М 29 остались прозрачными после растяжения. Деформирование образца М25 сопровождалось течением, в то время как М29 вернулся в исходное состояние без видимых изменений. Образцы М25 при изотермических условиях при комнатной температуре самопроизвольно удлинялись, образец удлинился и в итоге разрывался.

Анализ механического поведения образцов ПЭ различной плотности также проводили по результатам одноосного растяжения образцов размерами $10 \times 3 \times 0.5$ мм на динамометре *Instron-6022* при скорости $1.7 \times 10^{-2} \text{с}^{-1}$. Полученные параметры представляли собой усредненные значения $8 \div 10$ измерений.

В процессе деформирования всех образцов проводили фотографическую съемку образцов, что позволило количественно измерять изменение положения предварительно проставленных чернильных отметок с помощью камеры *Nikon Coolpix 4500*. Специальная процедура обработки снимков позволила определить истинную деформацию и изменение площади сечения деформированных образцов к определенному моменту. Полученные данные были использованы для восстановления истинных кривых нагрузка – удлинение.

Рентгеноструктурный анализ в больших углах

Рассеяние рентгеновских лучей в больших углах позволяет установить структуру элементарной ячейки, степень кристалличности образца, относительное соотношение разных фаз, присутствующих в образце, оценить средний размер кристаллитов, текстуру и их ориентацию (при наличии таковой) в образце.

Исследование образцов на основе ПЭ и ПП проведено для двух типов образцов, для исходных лопаток, вырубленных из отпрессованных пластин и после реализации испытания на растяжение. Данные получены на дифрактометре *ДРОН-3*, в котором источником рентгеновских лучей служит трубка *БСВ-23* с медным анодом. Напряжение на трубке составило 40 кВ, а ток через трубку – 40 мА. Коллимация пучка осуществлена с помощью фокусирующего монохроматора – изогнутой монокристалльной пластинки кварца. Монохроматор установлен сразу после трубки и фокусирует рентгеновские лучи на аналитическую щель счетчика шириной 0.05 мм или 0.1 мм, что дает угловое разрешение профиля рефлекса 0.015° и 0.030° , соответственно. Для устранения искажения формы рефлекса вследствие вертикальной расходимости первичного пучка применяли щель Соллера. Дифрагированное излучение регистрировали сцинтилляционным счетчиком в сочетании с амплитудным дискриминатором аналого-цифрового преобразователя. Такой способ регистрации обеспечил практически полную монохроматизацию первичного пучка, так как кристалл-монохроматор не дает полностью монохроматического пучка (по закону Брэгга-Вульфа в спектре излучения могут присутствовать гармоники более высоких порядков, которые исключает дискриминатор). Для повышения точности результатов применено программный пакет *PeakSolve™*, позволяющий аппроксимировать экспериментальные данные, зачастую представляющие перекрывающиеся рефлексы, теоретическими кривыми распределения Гаусса, Лоренца, или Фойгта.

Предполагая, что различные кристаллические фазы дают независимую картину рассеяния, при наличии разделенных кристаллографических пиков можно определить вклад каждой фазы в общую кристалличность вещества. Для этого необходимо вычислить площади соответствующих пиков каждой фазы и, зная рассеивающий фактор рефлексов, получить искомое соотношение.

Степень кристалличности по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) для всех образцов на основе крупнотоннажных полиолефинов рассчитывали с поправками на поляризационный фактор и фактор Лоренца на основании данных по разделению пиков рентгеновских рефлексов пиков, а также формы гало для полностью аморфного образца. Для этого применяли формулу:

$$K_{X-Ray} = \frac{W_c}{W_0} \cdot 100\% \quad (12)$$

где W_c – суммарная площадь всех кристаллографических рефлексов, а W_0 – общая площадь под экспериментальной кривой рассеяния. В качестве аморфного образца для медленно охлажденных плёнок использовали M29-Q, у которого отсутствовал пик плавления на кривых ДСК, а аморфное гало было более симметричное, чем у M25-Q. Для закалённых пленок аморфным образцом являлся M25-S. Как для аморфного, так и для кристаллических образцов сначала вычитали базовую линию из общей картины рассеяния в области углов 2θ от 9 до 27°. Весовой коэффициент для нормировки кривой рассеяния от аморфного гало определялся отношением минимума интенсивности между рефлексами 110 и 040 α -фазы и максимумом аморфного гало, близкими по положению. Однако интенсивность рассеяния в этой области складывается не только из аморфного гало, но и крыльев соседних рефлексов, что особенно заметно для образцов с широкими перекрывающимися пиками. По этой причине, а также вследствие наличия мезофазы, аморфное гало многих образцов, особенно закалённых, в своём максимуме не совпадает с минимумом между рефлексами 110 $_{\alpha}$ и 040 $_{\alpha}$ общей кривой рассеяния. В этом случае нормировку проводили таким образом, чтобы крылья кривых рассеяния от исследуемого образца и аморфного гало совпадали.

Отметим, что величина степени кристалличности для описанного метода должна быть несколько меньше весовой степени кристалличности, определенной на основании данных по плотности, поскольку часть интенсивности кристаллического рассеяния I_c теряется из-за тепловых колебаний и дефектов кристалла [78]. Межплоскостные расстояния d_{hkl} , соответствующие тому или иному рефлексу, определяли по формуле Брэгга-Вульфа:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \cos \theta_{max} \quad (13)$$

где $(2\theta)_{max}$ – положение максимума пика соответствующего кристаллографического рефлекса, λ – длина волны падающего излучения, n – порядок отражения. Средний эффективный размер кристаллита l_{hkl} в кристаллографическом направлении hkl оценивали с помощью формулы Селякова – Шеррера:

$$l_{hkl} = \frac{\lambda}{\Delta_{hkl}^{(ист)} \cdot \cos \theta_{max}} \quad (14)$$

Здесь $\Delta_{hkl}^{(ист)}$ – истинная интегральная полуширина рефлекса hkl , полученная из экспериментальной полуширины $\Delta_{hkl}^{(эксп)}$

$$\Delta_{hkl}^{(эксп)} = \frac{1}{I_{max}^{(hkl)}} \cdot \int_0^{\infty} I^{(hkl)}(2\theta) d(2\theta) \quad (15)$$

с учетом инструментального уширения:

$$\Delta_{hkl}^{(ист)} = \sqrt{\left(\Delta_{hkl}^{(эксп)}\right)^2 - \left(\Delta_{hkl}^{(эталон)}\right)^2} \quad (16)$$

Здесь $I^{(hkl)}(2\theta)$, $I_{max}^{(hkl)}$ – интенсивность пика рефлекса hkl линии при некотором угле 2θ и его максимальная интенсивность, соответственно. При дифрактометрической записи числитель формулы Селякова-Шеррера представляет собой площадь, ограниченную профилем рефлекса, а знаменатель – его максимальную ординату.

Двумерные картины рентгеновского рассеяния получали также с помощью установки *УРС - 3* с точечной коллимацией пучка (диаметр выходного отверстия 0.4 мм), $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, трубка БСВ-21. Напряжение на трубке 28 кВ, ток через трубку – 30 мА.

Рентгеноструктурный анализ в малых углах

Метод рентгеноструктурного анализа в малых углах использовали в настоящей работе для определения большого периода, разницы плотностей кристаллических и аморфных областей, размеров кристаллитов и аморфных участков в направлении молекулярных цепей, диаметра фибрилл в ориентированном полимере. Исследование проводили с помощью установки *КРМ - 1*. Коллимационную поправку рассчитывали с помощью программного обеспечения *Syrena™* для заданной проекции ширины щели на приемную щель счетчика. Кроме того, двумерные снимки получали с использованием малоугловой камеры с точечной коллимации рентгеновского пучка с большим угловым разрешением.

Величину большого периода L рассчитывают по формуле Брэгга – Вульфа (13).

Для определения плотности кристаллической и аморфной фаз в исследуемых образцах использовали метод абсолютной интенсивности малоуглового рассеяния [99,100]. В случае двухфазной модели, в которой средняя электронная плотность каждой из фаз составляет η_a и η_b соответственно, средний квадрат флуктуации электронной плотности составляет

$$\langle \Delta\eta^2 \rangle = (\eta - \bar{\eta})^2 = (\eta_a - \eta_b)^2 \cdot w_a w_b \quad (17)$$

где w_a и w_b – объемные доли фаз, и

$$\bar{\eta} = \eta_a w_a + \eta_b w_b \quad (18)$$

С другой стороны, средний квадрат флуктуации электронной плотности непосредственно определяет инвариант рассеяния \tilde{Q} , который в случае щелевой коллимации первичного пучка и приемной щели имеет вид:

$$\tilde{Q} = \int_0^\infty \tilde{I}(s) s ds = 4\pi^2 \cdot \tilde{I}_0 \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + (\cos 2\theta)^2}{2a^2} \cdot V \cdot \langle \Delta\eta^2 \rangle \quad (19)$$

Здесь \tilde{I}_0 – интенсивность первичного пучка, V – облученный объем образца, a – расстояние образец-детектор, s – модуль вектора рассеяния:

$$s = \frac{4\pi \cdot \sin \theta}{\lambda} \quad (20)$$

и, наконец, \tilde{P} – мощность рассеяния:

$$\tilde{P} = \frac{1 + (\cos 2\theta)^2}{2a^2} \cdot V \cdot \langle \Delta\eta^2 \rangle \quad (21)$$

Интенсивность первичного пучка определяли с помощью вторичного полиэтиленового эталона [100], максимум интенсивности рассеяния которого приходится на волновой вектор $s = 0.02115 \text{ \AA}^{-1}$.

Таким образом, формула для определения флуктуации электронной плотности принимает вид [101]:

$$\langle \Delta\eta^2 \rangle = 0.528 \cdot 10^{-6} \frac{\int_0^\infty \tilde{I} \varphi d\varphi}{A_s \cdot D \cdot I_{\text{эт}}} \quad (22)$$

где φ – угол регистрации рассеяния, A_s – ослабление образца, D – толщина образца, $I_{\text{эт}}$ – интенсивность рассеяния эталона.

Электронная и массовая плотности (η и ρ) той или иной фазы связаны между собой соотношением:

$$\eta = \frac{\sum_i Z_i}{\sum_i M_i} \cdot \rho \quad (23)$$

где Z_i и M_i – номер и масса i -го атома повторяющегося фрагмента полимера, а суммирование осуществляется по всем атомам этого фрагмента. В результате, если известны макроскопическая плотность $\bar{\rho}$ и степень кристалличности образца K , то ρ_a и ρ_k находятся из приведенной ниже системы уравнений:

$$\begin{cases} \bar{\rho} = K\rho_k + (1 - K)\rho_a \\ \Delta\rho = \rho_k - \rho_a \end{cases} \quad (24)$$

Механические модели деформации

Несмотря на различие природы химических и физических сеток узлов зацеплений, к любой полимерной сетке возможно применение универсального теоретического подхода, поскольку сеткообразование является фазовым переходом от жидкого состояния (раствор полимера) к твердому (сетка). Процесс в общем случае имеет несколько стадий – по мере перехода от жидкого состояния к твердому, глубина сшивания увеличивается, и происходит переход от полимера с молекулярными захлестами и слаборазветвленного полимера к более разветвленному, к полимеру со сшивками между цепей и впоследствии к сетчатому полимеру.

Образование подобных физически и химически сшитых структур может быть наилучшим образом охарактеризовано в рамках структурной теории гелеобразования [102]. Первой теорией для количественного описания гелеобразования была статистическая теория гелеобразования, развитая Флори и Стокмайером в 1940х гг. [103-106].

Напряжение, возникшее в стержнеподобном образце с поперечным сечением S под действием силы P обозначим f [Н/м²]. Тогда напряжение, рассчитанное на истинное сечение, будет

$$\sigma = f \cdot \lambda \quad (25)$$

где $\lambda = l/l_0$ – удлинение образца, то есть отношение длины растянутого образца к ее исходному значению. Введем также понятие относительной деформации:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (26)$$

В случае с изменяющейся в процессе деформирования длиной

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} \quad (27)$$

Оба варианта выражения для относительной деформации дают идентичные значения при малых величинах l , но существенно отличаются при растяжении свыше 10%.

Пусть сшитый образец, находящийся в высокоэластическом состоянии, достиг равновесного состояния после деформации на величину dl . Соответственно, вязкоупругими эффектами можно пренебречь. Известно, что сшитые полимеры при деформировании практически не меняют объем, поэтому работа деформации обусловлена только действием приложенной силы:

$$dW = f dl \quad (28)$$

Согласно первому закону термодинамики и учитывая, что внутренняя энергия складывается из теплоты, подведенной к системе, и работе, совершенной над этой системой, для равновесного процесса имеем:

$$dU = dQ + dW = f dl + dQ = f dl + T ds \quad (29)$$

Учитывая второй закон термодинамики, согласно которому внутренняя энергия системы есть

$$dU = dF - T ds \quad (30)$$

при постоянной температуре и объеме образца получим:

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_{T,V} \quad (31)$$

или

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V} = f_U + f_S \quad (32)$$

Пространственно сшитые полимеры с малой частотой сшивки при температурах, существенно превышающих температуру стеклования, ведут себя, как идеальные сетки с $f_U = 0$, и напряжение в них обусловлено только энтропийной компонентой, изменяющейся при ориентации образца, т.е. при выпрямлении молекулярных клубков:

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V} \quad (33)$$

При изотермическом сжатии газа давление также изменяется только за счет энтропийной составляющей, и, таким образом, можно утверждать, что природа упругости сшитого полимера газовая, а именно: в идеальном эластомере напряжение при деформации обусловлено исключительно порядком расположения сегментов макромолекул.

При малых деформациях идеального кристалла, в то время как кристаллическая структура остается неповрежденной, напряжение возникает только за счет изменения межатомных расстояний в кристаллической решетке, значит для идеального кристалла справедливо:

$$f = -T \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T \quad (34)$$

Получив экспериментальные зависимости напряжения от температуры в равновесных условиях деформации при различных удлинениях можно из уравнения (32) рассчитать вклад изменения свободной энергии и энтропии в величину напряжения в сетчатом полимере. Установлено, что при комнатных температурах для ненаполненных сетчатых структур изменение внутренней энергии ответственно не более, чем за 15% напряжения при средних значениях удлинения. Чем ближе рассматриваемая температурная зона к температуре стеклования, т.е. чем ближе сшитый полимер по своим свойствам к пластмассе, тем больше роль энергетической составляющей и больше ее вклад в общей величине силы.

При измерении тепловых эффектов сделанные выводы подтверждаются. Так, упругость как газов (эксперимент по нагреванию газа в емкости с поршнем), так и сетчатых полимеров (Эксперименты Гука и Джоуля с сокращением нагруженной полоски эластомера при нагревании и определении механического эквивалента теплоты соответственно) возрастает. Снижение температуры на начальном участке кривой температура-удлинение вызвано значительным вкладом внутренней энергии в области малых Δl . При значительных же деформациях температура возрастает, указывая на выделение теплоты. При удлинениях свыше 300% может происходить даже кристаллизация, происходящая с существенным тепловыделением.

Установление количественной связи механических свойств и структурой макромолекулярного клубка возможно только для случая идеального эластомера, когда внутренней энергией можно пренебречь, а деформирование происходит в равновесных условиях.

Макромолекула в конфигурации свернутого клубка, когда расстояние между концами цепи значительно меньше длины молекулы ($r \ll r_{max}$), в процессе теплового движения может

принимать множество различных положений в пространстве с различными значениями r , величина которых может быть как больше, так и меньше среднеквадратичного расстояния между концами цепи [3]. Пренебрегая заторможенным вращением, при большом числе n звеньев С–С, имеющих длину l в цепи:

$$\overline{r^2} = nl^2 \frac{1 + \cos\alpha}{1 - \cos\alpha} \quad (35)$$

Учитывая значение $\cos\alpha$, при $\alpha = 180 - \varphi$, где φ – валентный угол, получим

$$(\overline{r^2})^{1/2} = l\sqrt{2n} \quad (36)$$

Среднеквадратичное расстояние между концами цепи пропорционально квадратному корню из длины цепи, а значит и из молекулярной массы, что хорошо согласуется с экспериментальными данными по определению размеров молекулярных клубков.

При дальнейшем упрощении модели макромолекулы до свободносочлененной, т.е. без сохранения валентных углов и шарнирном соединении цепей без трения, становятся возможны статистические расчеты. При этом для учета заторможенности вводят понятие сегмента, как жесткой структуры. При таких упрощениях возможно подобрать такую длину сегмента l и их число n , при которых для целой молекулы расстояние между концами цепи эквивалентно среднеквадратичному расстоянию. В таком случае статистически задача сводится к нахождению кривой распределения значений r по отношению к $(\overline{r^2})^{1/2}$. Задача решена в теории ошибок, в случае, когда кривая распределения значений описана функцией Гаусса (закон нормального распределения). Пусть каждой длине радиус-вектора, соединяющего концы полимерной молекулы, соответствует определенное значение вероятности возникновения данной конформации. Тогда каждому значению радиус вектора r будет соответствовать вероятность

$$P(r) = \frac{b^3}{\pi^{3/2}} e^{-b^2 r^2} \quad (37)$$

где b – константа, которая определяется видом системы. Для свободносочлененной цепи

$$b^2 = \frac{3}{2} \frac{1}{nl^2} \quad (38)$$

Значение вероятности, рассчитанное таким образом, отнесено к единице объема, и поэтому называется плотностью вероятности. Если один конец молекулы зафиксирован, то свободный конец может находиться равновероятно внутри сферы радиусом r . При увеличении радиуса на dr

плотность вероятности станет $P(r)dr$, и эта величина тем больше, чем больше объем, заключенный между сферами радиусом r и $r+dr$. Объем составляет $4\pi r^2 dr$. Умножив объем на вероятность, получим:

$$P(r)dr = \frac{4b^3}{\sqrt{\pi}} e^{-b^2 r^2} dr \quad (39)$$

Зависимость функции распределения плотности вероятности от расстояния имеет куполообразную форму. При этом состояние как плотно свернутого клубка ($r \rightarrow 0$), так и полностью вытянутой молекулы ($r \rightarrow \infty$) практически невозможно. Наиболее вероятный размер клубка

$$r_0 = \frac{1}{b} = l \sqrt{\frac{2n}{3}} \quad (40)$$

(т.е. r пропорционален \sqrt{n}). При выводе равновесного модуля эластичности энтропию системы рассчитывают по формуле Больцмана, далее это выражение подставляют в (39), получая:

$$S = c - kb^2 r^2 \quad (41)$$

где c – константа. Используя зависимость напряжения от энтропии для идеального эластомера и далее подставив $b = 1/r_0$, получим

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)_T = 2kb^2 r^2 dr = \frac{2kT}{r_0} \frac{r}{r_0} \quad (42)$$

Уравнение (42) описывает зависимость напряжения f от относительной деформации $\frac{r}{r_0}$ для отдельной макромолекулы, где коэффициентом пропорциональности между напряжением и деформацией является ее эффективный модуль упругости.

Далее, для того чтобы получить модуль упругости пространственно сшитого полимера, характеризующегося только высокоэластической деформацией без вязкотекучей и необратимой составляющей, примем полимерную сетку за совокупность отрезков между узлами сшивок, каждый из которого имеет упругость, определяемую модулем:

$$G = \frac{2kT}{r_0} = \frac{3kT}{nl^2} \quad (43)$$

Видно, что величина G зависит только от числа отрезков в цепи. В таком случае изменение энтропии при деформации будет равно сумме энтропийных изменений всех отрезков в сетке.

Выражение (43) связывает также модуль полимера с абсолютной температурой. В идеальном каучуке при линейном сжатии сегменты с ростом температуры все интенсивнее стремятся вернуть клубок в наиболее вероятное положение (аналогично увеличению давления в газе при росте температуры из-за повышения интенсивности теплового движения). Таким образом, модуль эластомера с ростом температуры увеличивается, что объясняет сокращение нагруженной полоски резины при нагревании.

Изменение энтропии при деформации можно рассчитать, как интегральную сумму изменений энтропии всех отрезков макромолекул в образце эластомера. Пусть пространственно сшитый эластомер деформируется совокупностью произвольных и разных по величине сил, действующих в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Тогда исходный образец в виде куба с ребром единичной длины превратится в параллелепипед. Действующие напряжения в каждом направлении соответственно $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, а значения относительной длины $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$. Общее изменение энтропии образца, состоящего из отрезков макромолекул, есть

$$\Delta S = -\frac{1}{2}Nk(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (44)$$

При деформировании происходит уменьшение энтропии. Если внутренняя энергия не меняется и $\Delta U = 0$, то, согласно второму закону термодинамики, $\Delta F = -T\Delta S$, и тогда работа деформации, равная изменению свободной энергии ΔF в единице объема образца с учетом уравнения выше, будет равна

$$\Delta F = \frac{1}{2}NkT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) = \frac{1}{2}G_\infty(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (45)$$

Равновесный модуль G_∞ не зависит от вида эластомера, а зависит лишь от числа отрезков макромолекул в единице объема N и от абсолютной температуры. При этом модуль растяжения и сдвига связаны между собой соотношением:

$$E_\infty = 3G_\infty = 3NkT = 3n_cRT = 3\frac{\rho RT}{M_c} \quad (46)$$

Число отрезков макромолекул в единице объема является мерой густоты сетки и поэтому, определив экспериментально равновесный модуль, можно легко найти густоту полимерной сетки.

В частном случае одноосного растяжения образец в виде куба с единичной длиной ребра удлиняется в λ раз в одном направлении. Тогда степень растяжения (кратность вытяжки) λ связана с деформацией соотношением:

$$\lambda = \frac{r}{r_0} = 1 + \varepsilon \quad (47)$$

Пусть $\lambda_1 = \lambda$. Поскольку объем образца постоянен, поперечное сечение уменьшается в λ раз, тогда каждая сторона сечения уменьшается в $\sqrt{\lambda}$ раз и, значит,

$$\lambda_2 = \lambda_3 = 1/\sqrt{\lambda} \quad (48)$$

В таком случае уравнение для истинного напряжения для случая одноосного растяжения:

$$\sigma = G \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (49)$$

а напряжение, рассчитанное на начальное сечение образца, т. е. истинное напряжение, есть

$$f = G \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (50)$$

Сравнение теоретических кривых напряжение-деформация с экспериментальными обнаруживает существенное расхождение, вызванное заметным увеличением напряжения в области больших деформаций на экспериментальных кривых. Статистическая теория высокоэластической деформации описывает экспериментальную кривую напряжение – деформация в пределах деформации не более 50%, т. е. $\lambda = 1.5$. В этой области большая часть цепей находится в предельно вытянутом состоянии ($r \geq r_{max}$). Ограниченное совпадение теории и эксперимента обусловлено несовершенством пространственной сетки и ограничениями теории, не позволяющей количественно описать зависимость $\Delta F(\lambda)$ при больших λ , а также наличием ряда введенных упрощений, упомянутых выше.

Важнейшим этапом развития динамики взаимодействующих полимерных макромолекул в конденсированных полимерных системах явилось появление модели рептации, введенной де Женем (*de Gennes P.*) [107-110]. Впоследствии ее обобщение было произведено Дои (*Doi M.*) и Эдвардсом (*Edwards S.*) [111,112]. В модели Дои и Эдвардса каждая полимерная молекула представляет собой гибкую цепь, неспособную к удлинению. Движение такой цепи происходит внутри трубки, образованной соседними макромолекулами. Благодаря исследованиям Покровского [113,114], Волкова и Виноградова [115,116], а также Маруччи (*Marrucci G.*) и Гризутти (*Grizzuti N.*) [117], модель Дои и Эдвардса была модифицирована с целью учета не только ориентации, но и удлинения каждого сегмента полимерной цепи. Результирующая модель Дои, Эдвардса, Маруччи, Гризутти. (DEMG-модель) наиболее полно описывает динамику

макромолекул, но крайне сложна для численных расчетов реального течения. В работах Реммельгаса (*Remmelgas J.*), Харрисона (*Harrison G.*) и Лиля (*Leal J.*) предложена относительно простая дифференциальная векторная модель (RHL-модель) [118,119], с высокой степенью точности аппроксимирующая более точную DEMG-модель. В ней вся макромолекула аппроксимируется одним вектором, соединяющим начало и конец полимерной цепи. Модуль вектора может увеличиваться при соответствующем удлинении макромолекулы и изменять ориентацию под действием броуновского движения и внешнего потока.

Для решения поставленных в настоящей работе задач были использованы модели, в основе которых для аппроксимации к реальному поведению полимерных систем взято разное количество молекулярных цепей. Базовая трехцепочечная модель была разработана Вангом (*Wang M.C.*) и Гуттом (*Guth E.*) в 1952 году. Отметим, однако, что усложнение моделирования возможно за счет увеличения количества одновременно рассматриваемых полимерных цепей – Флори (*Flory P.*) и Рехнер (*Rechner J.*) в 1943 году рассмотрели одноосное нагружение в четырехцепочечной модели с макромолекулярными цепями, подчиняющимися гауссовой статистике [120], Трелоар (*Treloar*) в 1946 году – ту же модель, но с негауссовой статистикой полимерных цепей, Бойс (*Boyce M.C.*) и Арруда (*Arruda E.M.*) – восьмицепочечную модель при трехмерном приложении нагрузки [121,122], которая также была применена для анализа механического поведения полимерных материалов в настоящей работе.

Представим участок свободносочлененной цепи, заключенный между парой сшивок, в виде n сегментов эквивалентной длины l . Пусть один конец полимерной цепи зафиксирован в начале координат, и $p(r)$ – плотность вероятности обнаружить другой конец в элементарном объеме dr около произвольной точки, заданной радиус-вектором r . Функция энтропии для свободной цепи вводится Куном и Грюном следующим образом:

$$S = k \cdot \ln P(r) \tag{51}$$

Вероятность обнаружить свободный конец цепи в объеме, заключенном между сферами радиусом r и $r+dr$ есть:

$$P(r)dr = \frac{r}{2l^2} \frac{n^{n-2}}{n!} \sum_{s=0}^k (-1)^s \times C_s \left\{ m - \left(\frac{r}{n} \right) \right\}^{n-2} dr \tag{52}$$

В трехцепочечной модели реальная полимерная сетка аппроксимируется тремя независимыми наборами цепей, каждая из которых параллельна одной из осей ортогональной системы координат. В недеформированном состоянии радиус-векторы концов цепей ориентированы вдоль оси Ox , Oy и Oz и имеют одинаковую длину r_0 . Если деформация аффинная,

то координаты концов макромолекулярных цепей после одноосной ориентации вдоль оси Ox с коэффициентом вытяжки λ равны:

$$r_x = \lambda r_0; \quad r_y = r_z = \frac{r_0}{\sqrt{\lambda}} \quad (53)$$

Конфигурационная энтропия в таком случае будет выглядеть следующим образом:

$$S = (s_x + 2s_y) = -kn \left\{ \frac{r_0 \lambda}{nl} L^{-1} \left(\frac{r_0 \lambda}{nl} \right) + \ln \frac{L^{-1} \left(\frac{r_0 \lambda}{nl} \right)}{\sinh L^{-1} \left(\frac{r_0 \lambda}{nl} \right)} \right\} -$$

$$-2kn \left\{ \frac{r_0 \lambda^{-\frac{1}{2}}}{nl} L^{-1} \left(\frac{r_0 \lambda^{-\frac{1}{2}}}{nl} \right) + \ln \frac{L^{-1} \left(\frac{r_0 \lambda^{-\frac{1}{2}}}{nl} \right)}{\sinh L^{-1} \left(\frac{r_0 \lambda^{-\frac{1}{2}}}{nl} \right)} \right\} \quad (54)$$

где $L^{-1}(x)$ – обратная функция Ланжевена. Если N – число цепей в единице объема, а S_0 – энтропия в недеформированном состоянии, то работа деформации есть

$$W = -T(S - S_0) = -T \left\{ N \cdot \frac{(s_x + 2s_y)}{3} - S_0 \right\} \quad (55)$$

или, с учетом (54),

$$W = nkTN \left\{ \frac{r_0}{Nl} L^{-1} \left(\frac{r_0}{Nl} \right) + \ln \frac{L^{-1} \left(\frac{r_0}{Nl} \right)}{\sinh L^{-1} \left(\frac{r_0}{Nl} \right)} \right\} \quad (56)$$

Можно получить также напряжение, рассчитанное на истинное сечение:

$$f = \frac{\partial W}{\partial \lambda} = -\frac{NT}{3} \frac{\partial (s_x + 2s_y)}{\partial \lambda} = \frac{NkT r_0}{3 l} \left\{ L^{-1} \left(\frac{r_0 \lambda}{nl} \right) - \lambda^{-3/2} L^{-1} \left(\frac{r_0 \lambda^{-1/2}}{nl} \right) \right\} \quad (57)$$

Используем аппроксимацию обратной функции Ланжевена уравнением Паде [123]

$$L^{-1}(x) = \frac{x(3 - x^2)}{(1 - x^2)} \quad (58)$$

Кроме того, заменим расстояние между концами недеформированной цепи r_0 на среднеквадратичную длину $l\sqrt{n}$:

$$f = \frac{NkT}{3} \left\{ \lambda \cdot \frac{\left(3 - \frac{\lambda^2}{n}\right)}{\left(1 - \frac{\lambda^2}{n}\right)} - \left[\frac{1}{\lambda^2} \cdot \frac{\left(3 - \frac{1}{\lambda n}\right)}{\left(1 - \frac{1}{\lambda n}\right)} \right] \right\} \quad (59)$$

При больших значениях n выражение (59) вырождается в гауссову зависимость $f(\lambda)$ (50).

Важно отметить, что посредством использования лишь двух констант N и n (количества эффективных узлов зацепления на единицу объема и числа гибких единиц между узлами зацепления соответственно), не представляется возможным описать кривую деформации целиком. Можно ввести дополнительную константу – напряжение течения Y_0 . Для эластомеров величина Y_0 мала по сравнению с напряжением при больших деформациях. Однако для термопластов напряжение течения растет с кристалличностью, достигая максимума в момент образования шейки. Учитывая дополнительную переменную, результирующее уравнение имеет вид:

$$f = \frac{Y_0}{\lambda} + \frac{NkT}{3} \left\{ \lambda \cdot \frac{\left(3 - \frac{\lambda^2}{n}\right)}{\left(1 - \frac{\lambda^2}{n}\right)} - \left[\frac{1}{\lambda^2} \cdot \frac{\left(3 - \frac{1}{\lambda n}\right)}{\left(1 - \frac{1}{\lambda n}\right)} \right] \right\} \quad (60)$$

Для описания механического поведения термоэластопластов применяют различные конформационные модели полимерной цепи [124-127]. Для твердых материалов при больших деформациях принято использовать гипотезу Ховарда (*Haward R.N.*) и Тэкерей (*Thackray G.*) [128], заключающуюся в параллельном сочленении элементов, моделирующих вязкую и упругую составляющую деформации (поршень и пружина соответственно). Упругая или энтропийная составляющая отвечает за выпрямление всей цепи, а вязкая составляющая – за межцепные взаимодействия. Такой подход актуален и для частично кристаллических полимеров, образующих сетку физических взаимодействий [129,130]. Вводя верхний предел текучести σ_y^* , Ховард и Тэкерей пришли к выражению

$$\sigma_{tr} = \sigma_y^* + \lambda \frac{\partial F}{\partial \lambda} = \sigma_y^* + G_p \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \cdot \Gamma(\lambda, n) \quad (61)$$

где $G_p = NkT$ – модуль упругости [131,132], а Γ учитывает негауссову статистику цепи при больших деформациях, для которой была использована описанная выше трехцепочечная модель с аппроксимацией Паде для обратной функции Ланжевена. Для гауссовой статистики $\Gamma = 1$, а выражение (61) сводится к известной гуковской зависимости (50).

Модель Ховарда успешно описывает экспериментальные кривые напряжение-деформация для одноосного растяжения большого количества термоэластопластичных материалов при

степенях вытяжки $\lambda > 1.5$ [133]. Обе константы N и n имеют достаточно ясный физический смысл и коррелируют со степенью кристалличности, молекулярной массой и температурой деформации материала. Модель позволяет работать при условии анализа гомогенной сетки узлов зацеплений с фиксированными связями, однако очевидно, что такое описание является лишь приближением реального механического отклика линейных короткоцепочечных разветвленных полиолефинов, которые могут включать скользящие зацепления, проскальзывающие цепи и, что не менее важно, вклад кристаллических образований, которые также могут являться узлами физической полимерной сетки в материале.

Альтернативный подход к описанию механического поведения частично кристаллических материалов является **модель проскальзывающих (лабильных) узлов**, разработанная Боллом (*Ball R.C.*), Дои (*Doi M.*), Эдвардсом (*Edwards S.F.*) и Уорнером (*Warner M.*) [134,135], и впоследствии расширенная Эдвардсом и Вилгисом (*Vilgis T.*) [136]. В ней 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 способны скользить между фиксированными звеньями и, следовательно, вносят дополнительный вклад в энтропийное напряжение при деформации, поскольку ограничивают возможность удлинения полимерных макромолекул задолго до достижения предела растяжимости одной цепи [72,137]. Математически лабильные узлы характеризуются параметром проскальзывания η : если $\eta = 0$, то лабильные узлы выступают в роли жестких. Бреретон (*Brereton M.G.*) и Кляйн (*Klein P.G.*) экспериментальным путем определили значение параметра проскальзывания для ПЭ $\eta = 1.1$ [137]. В настоящей работе для расчетов использовано именно это значение η . В свою очередь параметр нерастяжимости α описывает ограничения, вызванные зацеплениями цепей, которые препятствуют полному растяжению цепи:

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_{max}} = \frac{1}{\sqrt{n^L}} \quad (62)$$

здесь n^L – число куновских сегментов между фиксированными узлами. В свою очередь, если $\alpha = 0$, то зависимость $f(\lambda)$ примет стандартный для статистической теории высокоэластической деформации полимеров вид.

Обозначив N_c и N_s плотности жестких узлов зацеплений и лабильных узлов соответственно, получим полную свободную энергию системы:

$$\begin{aligned} \frac{F}{kT} = \frac{1}{2} N_s \left[\sum_{i=1}^3 \left\{ \frac{\lambda_i^2 (1 - \alpha^2) (1 + \eta)}{(1 - \alpha^2 \cdot \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2) (1 + \eta \lambda_i^2)} \right\} + \ln \left(1 - \alpha^2 \cdot \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2 \right) \right] \\ + \frac{1}{2} N_c \left[\frac{\sum_{i=1}^3 \lambda_i^2 (1 - \alpha^2)}{1 - \alpha^2 \cdot \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2} + \ln \left(1 - \alpha^2 \cdot \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2 \right) \right] \end{aligned} \quad (63)$$

Истинное напряжение получим в виде производной свободной энергии по кратности вытяжки:

$$\begin{aligned} f_{s,x} &= \left(\frac{\partial F_s}{\partial \lambda_x} \right)_{T,V,\lambda_y,\lambda_z} \\ &= N_s kT \cdot \left(\frac{\eta(\lambda^3 - 1)}{\lambda(1 + \eta\lambda^2)(\lambda + \eta)} - \frac{\alpha^2}{\left(1 - \alpha^2 \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda}\right)\right)} \cdot \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) \left[1 - \frac{(1 - \alpha^2)(1 + \eta)}{\left(1 - \alpha^2 \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda}\right)\right)} \cdot \frac{\lambda^3 + 3\eta\lambda^2 + 2}{(1 + \eta\lambda^2)(\lambda + \eta)} \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{(1 - \alpha^2)(1 + \eta)}{\left(1 - \alpha^2 \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda}\right)\right)} \cdot \frac{-\eta^2\lambda^4 + \lambda^3 + \lambda\eta^2 - 1}{(1 + \eta\lambda^2)^2(\lambda + \eta)^2} \right) \end{aligned} \quad (64)$$

$$f_{c,y} = \left(\frac{\partial F_c}{\partial \lambda_x} \right)_{T,V,\lambda_y,\lambda_z} = N_c kT \cdot \frac{\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)}{\left(1 - \alpha^2 \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda}\right)\right)} \cdot \left\{ \frac{(1 - \alpha^2)}{\left(1 - \alpha^2 \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda}\right)\right)} - \alpha^2 \right\} \quad (65)$$

В восьмицепочечной модели Арруды и Бойс восемь полимерных цепей направлены из центра куба к его вершинам. При деформации допускается расширение куба вдоль каждого главного направления, но куб несжимаем, поэтому $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$. Отметим, что ограничение на основное пространства растяжения не ограничивает применимость модели к осесимметричным деформациям. Например, при чистом сдвиге основное растяжение $\lambda_1 = \lambda, \lambda_2 = 1, \lambda_3 = \lambda^{-1}$. 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.

Нерастяжимая сетка с восьмью полимерными цепочками внутри с длиной $r_0 = \sqrt{Nl}$ и стороной куба a_0 будет иметь размер стороны

$$a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} r_0 \quad (66)$$

Рассмотрим, например, куб с ребром единичной длины, деформированный таким образом, что после деформации стороны результирующего параллелепипеда имеют длины λ_1 , λ_2 и λ_3 в направлениях \vec{i} , \vec{j} и \vec{k} соответственно.

Вектор направления цепи от центра куба к углу может быть записан следующим образом:

$$\vec{c} = \frac{a_0}{2} \lambda_1 \vec{i} + \frac{a_0}{2} \lambda_2 \vec{j} + \frac{a_0}{2} \lambda_3 \vec{k} \quad (67)$$

а соответственная цепь будет иметь длину:

$$r_{chain} = \frac{a_0}{2} \sqrt{(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)} \quad (68)$$

Подстановка (66) в последнее выражение дает длину цепи в терминах статистических параметров и главных растяжений:

$$r_{chain} = \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{Nl(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)} \quad (69)$$

В этой форме выражение для длины вектора цепи подходит для подстановки в выражение для работы деформации (51) по Куну и Грюну. С другой стороны, в соответствии с (55),

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \lambda_1 \frac{dW}{d\lambda_1} - \lambda_2 \frac{dW}{d\lambda_2} \quad (70)$$

поэтому

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \frac{nkT}{3} NL^{-1} \left(\frac{\lambda_{chain}}{\sqrt{N}} \right) \frac{\lambda_1^2 - \lambda_2^2}{\lambda_{chain}} \quad (71)$$

где λ_{chain} – растяжение цепи:

$$\lambda_{chain} = \frac{r_{chain}}{r_0} \quad (72)$$

$$\lambda_{chain} = \sqrt{\frac{(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)}{3}} \quad (73)$$

Поскольку каждая цепочка в системе претерпевает эквивалентное растяжение, необходимо усреднить вклады одной цепи в восемь пространственных ориентаций. Три инварианта растяжения приведены ниже:

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$$

$$I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2$$

$$I_3 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2$$

(74)

Принимая, что выражение для растяжения цепи сводится к функции первого инварианта растяжения, выражение для растяжения цепи можно переписать как

$$\lambda_{chain} = \sqrt{\frac{I_1}{3}}$$

(75)

Энергию деформации можно получить интегрированием выражения (71) с разложением в ряд обратной функции Ланжевена:

$$W = nkT \left[\frac{1}{2}(I_1 - 3) + (I_1^2 - 9) + \frac{11}{1050N^2}(I_1^3 - 27) \right] \\ + nkT \left[\frac{19}{7000N^3}(I_1^4 - 81) + \frac{519}{673750N^4}(I_1^5 - 243) \right] + \dots$$

(76)

Еще одним подходом, с помощью которого в настоящей работе анализировали механическое поведение частично кристаллических полимеров, является модель Муни-Ривлина [138,139]. В ней кривая деформации полимерного материала аппроксимируется уравнением

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

(77)

где C_1 и C_2 – параметры, не зависящие от λ . Величина параметра C_1 определяется из свободной энергии в инварианте тензора деформаций [138,139], она связана с числом молей цепей между узлами сетки зацеплений соотношением:

$$C_1 = \frac{A\Phi}{2} \rho k \ln_c g^{2/3}$$

(78)

Здесь $A\Phi$ – структурный фактор, зависящий от функциональности сетки (Φ):

$$A\Phi = 1 - \frac{2}{\Phi}$$

(79)

Для идеальной тетрафункциональной сетки (например, сшитого ПЭ) $A\Phi = 0.5$. Условие не выполняется при наличии физических узлов или при силанольной сшивке.

Параметр C_2 модели Муни-Ривлина описывает ослабевание отклика сетки с увеличением напряжения, которое наблюдается при механических испытаниях на растяжение, которое можно интерпретировать как следствие потери плотности в процессе деформации. Гауссова модель Хайнриха (*Heinrich G.*) описывает это распутывание зацеплений как искривление рептационной трубки [140].

Важно отметить, что исследование сшивания можно эффективно проводить в предгелевом диапазоне, для которого характерны увеличение молекулярной массы и значительная разветвленность макромолекул. Сетку зацеплений можно исследовать методом равновесного набухания. Например, в ПЭ набухание и разрушение физических узлов начинается лишь при температуре свыше 80°C , поэтому исследование проводят при повышенных температурах в хороших растворителях, обеспечивающих максимальное экстрагирование золь-фракции. Экспериментально степень набухания сшитого ПЭ определяют в основном в кипящем ксилоле или толуоле весовыми, или объемными методами [95]. Существует довольно много способов расчета N_c по степени набухания. Поскольку метод не очень чувствителен, то достоверные результаты можно получать при содержании гель-фракции более 50%.

Результаты и обсуждение

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

Как уже было отмечено нами ранее, контролируемое введение стереодефектов в макромолекулярную цепь позволяет, наряду с тепловой историей материала, влиять на кристалличность полимерного материала и, соответственно, на его физико-механические свойства. Для более детального исследования подобной возможности нами изучены образцы изотактичного полипропилена с заданным количеством атактических дефектов (**Ошибка! Источник ссылки не найден.**).

Отметим, что структура образцов, полученных медленным охлаждением и закалкой расплава, существенно отличается как по надмолекулярной структуре (размер и / или дефекты в кристаллитах), так и по фазовому составу. Этот факт можно объяснить спецификой кристаллизации полипропилена. Основным структурным элементом всех полипропиленовых кристаллических модификаций является двухуровневый слой, состоящий из левых и правых спиралей. Макромолекулярные цепи в соседних бислоях α -фазы параллельны друг другу и характеризуются регулярным чередованием правых и левых спиралей, в то время как в γ -фазе соседние цепи в соседних бислоях имеют одинаковые направления вращения спиралей. По мере уменьшения степени изотактичности и появления как поступательных, так и вращательных дефектов в цепной упаковке внутри бислоев, порядок в перпендикулярном направлении остается практически неизменным. Поэтому в исследованных образцах изотактического полипропилена с разной стереорегулярностью можно найти кристаллы α - и γ -фазы, которые строго упорядочены только по направлению, перпендикулярному плоскостям бислоев: $0k0^\alpha$ и $00l^\gamma$, соответственно.

Большеугольные рентгенограммы медленно охлажденных образцов ЦН95-О и М95-О характеризуются набором сравнительно узких кристаллографических рефлексов. Как видно из рис. 12а, увеличение количества стереодефектов в материале сопровождается уширением наблюдаемых рефлексов – кристаллиты становятся более дефектными и меньшими по размеру. Единственным исключением является дифракционный максимум при $q = 1.2\text{\AA}^{-1}$, полуширина которого не меняется от образца к образцу. Более того, содержание γ -фазы X_γ также растет – от 19% в ЦН95-О до 90% в М78-О и М90-О (Таблица 1). К сожалению, большинство рефлексов γ -модификации перекрываются с рефлексами α -фазы, что приводит к кажущемуся перераспределению их интенсивностей. Единственные наблюдаемые отдельностоящие

рефлексы, по интенсивности которых можно достоверно оценить содержание фаз в материале – 130^α и 117^γ . Следует также обратить внимание на влияние молекулярного веса на кристаллизацию изотактического полипропилена. Содержание γ -фазы аномально велико в образцах М78-О с высокой молекулярной массой, поскольку длинные молекулы более склонны к образованию топологических дефектов, которые, в свою очередь, помогают отклонению спиралей молекулярной цепи от их параллельной упаковки в кристаллической упаковке α -фазы. На большеугловых дифрактограммах образцов М29-О и М25-О наблюдается только широкое асимметричное аморфное гало.

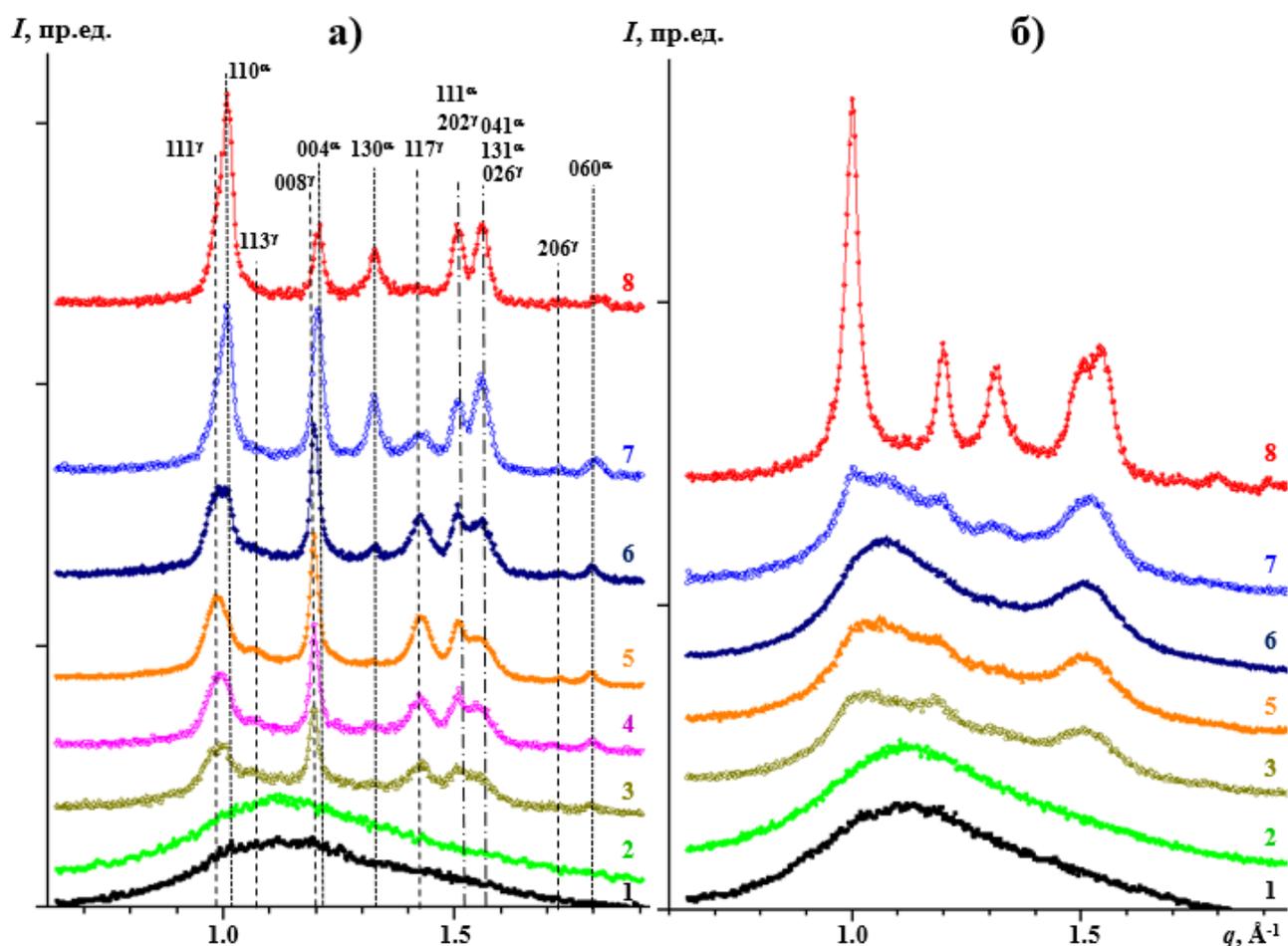


Рисунок 12. Большеугловые картины рентгеновского рассеяния медленно охлажденных (а) и закаленных (б) образцов иПП с различной степенью изотактичности: М25 (1), М29 (2), М50 (3), М72 (4), М78 (5), М82 (6), М95 (7) и ЦН95 (8). Показаны индексы рефлексов α - и γ -фазы.

В свою очередь, на дифрактограммах закаленных образцов иПП наблюдаются гораздо более широкие перекрывающиеся кристаллографические рефлексы, так как сформированные кристаллиты гораздо менее совершенны (рис. 12б). Поскольку наиболее интенсивное отражение 117^γ для γ -фазы отсутствует, можно сделать вывод, что наиболее вероятные формы кристаллизации при закалке образцов соответствуют образованию α -модификации и мезофазы.

Средние эффективные размеры кристаллитов оценивали с использованием уравнения Селякова-Шеррера из интегральной полуширины узкого интенсивного максимума, содержащего рефлексы 040^α и 008^γ . Оказалось, что они составляют ~ 30 нм. Фиксированное положение этой линии и сравнительно низкое значение ее интегральной полуширины позволяют предположить, что межплоскостные расстояния 040^α и 008^γ практически не зависят от стереорегулярности полимерных цепей. Представляется привлекательным оценить поперечные размеры кристаллитов в исследованных образцах иПП из первого наблюдаемого дифракционного максимума, содержащего перекрывающиеся рефлексы 110^α и 111^γ . Однако разные (варьирующиеся от образца к образцу) положения, а также интенсивности этих максимумов не позволяют произвести надежно деконволюцию указанного рентгеновского пика. Для наиболее кристаллических образцов М95-О и ЦН95-О поперечные размеры кристаллитов α -фазы можно оценить по полуширине отдельного рефлекса 130^α (они составили 24 и 28 нм, соответственно).

Образцы с пониженной кристаллическостью, такие как М50-О и М82-О, характеризуются высоким содержанием γ -модификации. В них можно оценить боковые размеры кристаллитов из полуширины рефлекса 117^γ (10÷14 нм). Кроме того, в закаленных образцах иПП наблюдается развитие мезофазы, характеризующейся отсутствием какой-либо корреляции между соседними бислоями.

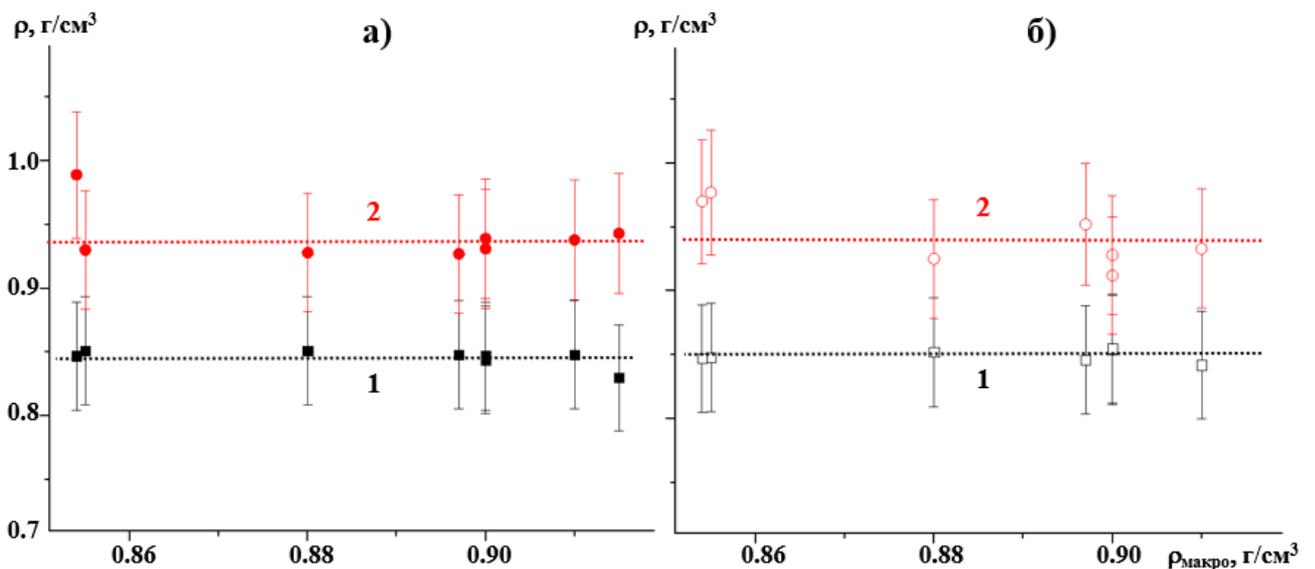


Рисунок 13. Плотности аморфной (1) и кристаллической (2) фазы для медленно охлажденных (а) и закаленных (б) образцов.

Методом измерения абсолютной интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния нами были осуществлены расчеты плотности аморфной и кристаллической фазы. Оказалось (рис. 13), что обе эти величины практически не изменяются с изменением степени кристаллическости материала. Так как закаленные образцы промежуточной кристаллическости

содержат большую часть мезофазы, можно сделать вывод, что ее плотность близка к плотности кристаллической α -модификации.

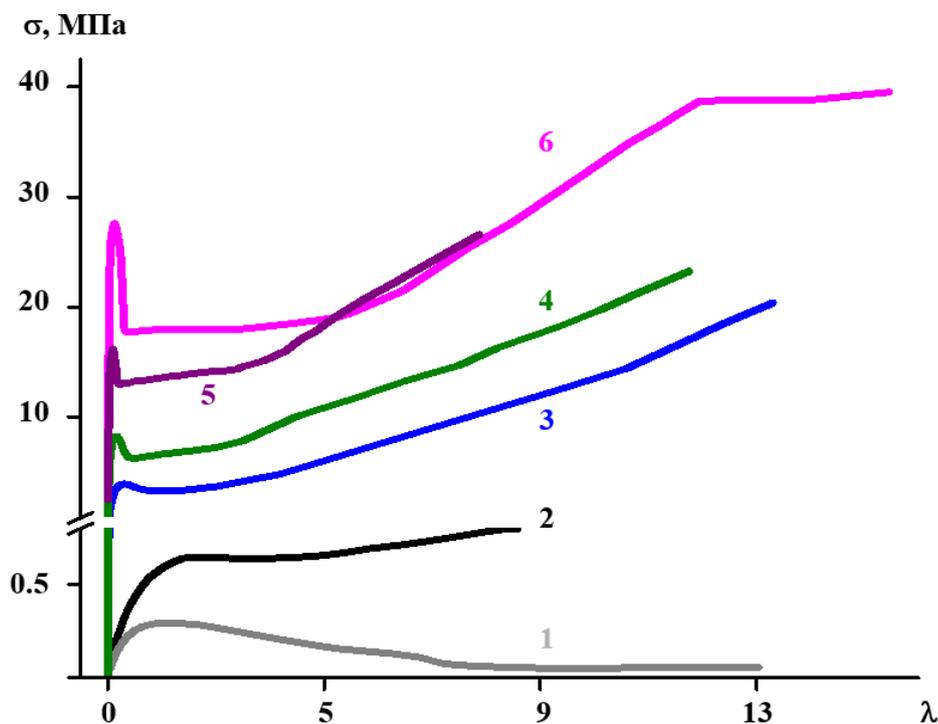


Рисунок 14. Инженерные кривые растяжения медленно охлажденных образцов иПП: М25-О (1), М29-О (2), М50-О (3), М78-О (4), М95-О (5), ЦН95-О (6).

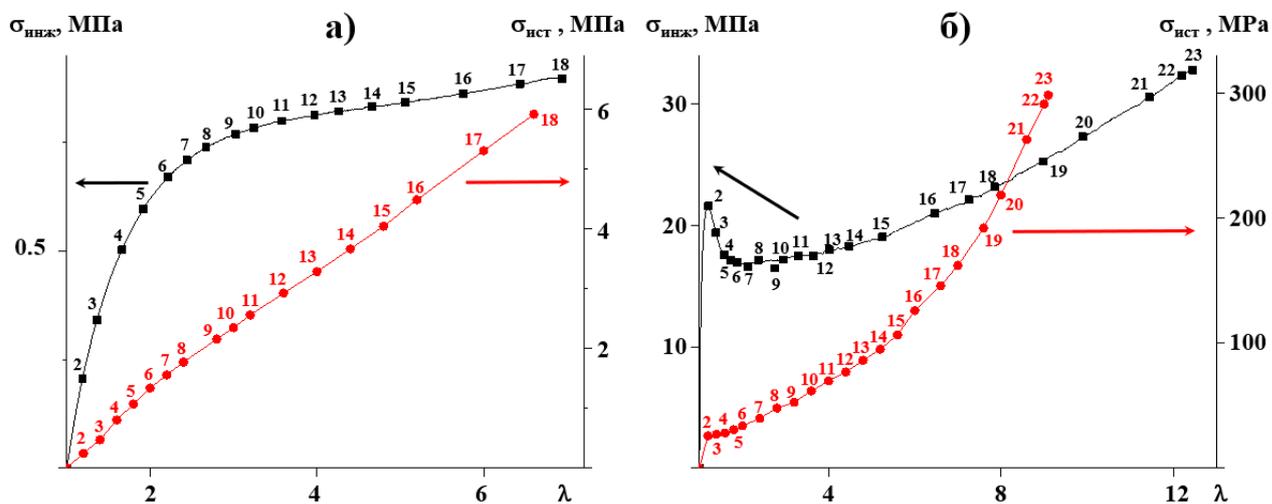


Рисунок 15. Сопоставление инженерных (черный цвет) кривых и истинных (красный цвет) для образцов М29-О и М72-О.

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. Важно отметить, однако, что большинство таких моделей требует знания об истинных величинах напряжения в образце. В то же время локальные деформации могут сильно отличаться на протяжении всего образца не только при образовании шейки и дальнейшем ее распространении. Области с различными степенями вытяжки могут быть легко определены при переходе к истинным кривым в соответствии с процедурой, описанной в экспериментальной части. Истинная нагрузка рассчитана для минимальной площади сечения образца (как правило, эту область относят к месту шейкообразования). Экспериментальные кривые растяжения образцов иПП различной степени изотактичности приведены на рис. 14, два примера расчетов истинная кривых нагрузка-удлинение показаны на рис. 15, а сами истинные кривые – на рис. 16.

Видно, что 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%. Наиболее выраженная шейка наблюдалась при деформации образцов ЦН95-З и М95-З, шейкообразование сопровождалось интенсивным образованием пор. Шейка распространялась при низких деформациях, соответствующих пределу текучести на экспериментальных кривых напряженно-деформированного состояния.

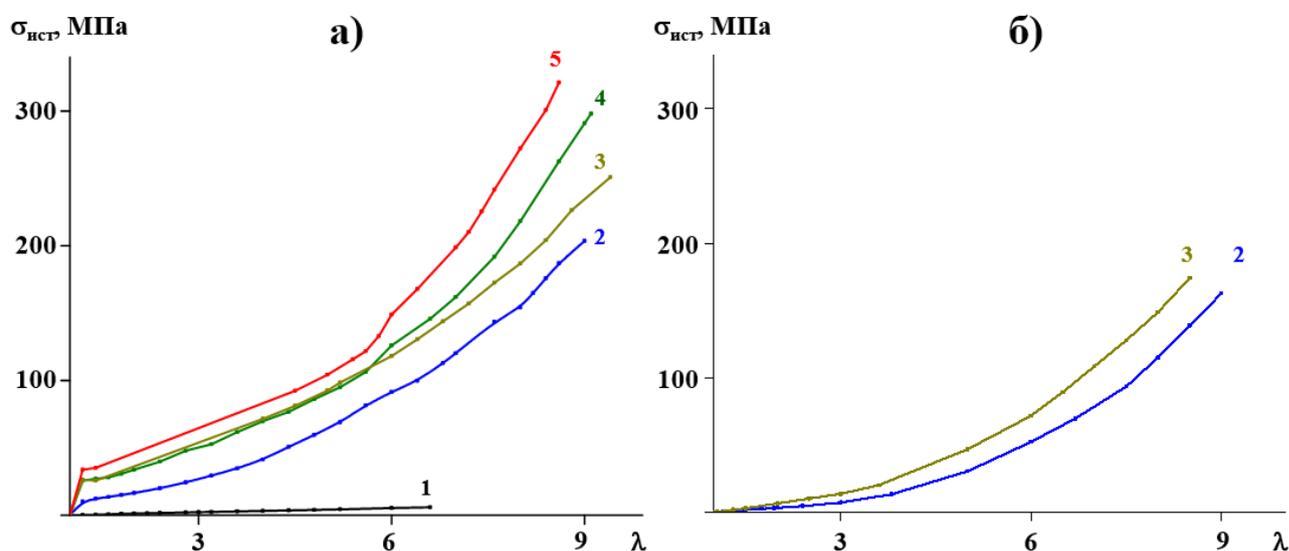


Рисунок 16. Истинные кривые напряжение-деформация медленно охлажденных (а) и закаленных (б) образцов М29 (1), М50 (2), М72 (3), М78 (4) и М82 (5).

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 $\lambda = 9$. 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 [141].

Почти полностью аморфные пленки М25 и М29 деформируются наиболее однородно. При изменении изотактичности от 29% до 50% появляется шейка (и напряжение при пределе текучести возрастает), что соответствует изменению механического поведения материала от типично эластомерного до термопластичного.

Влияние молекулярной массы на механическое поведение иПП наиболее наглядно проявляется при сравнении образцов М25-3 и М29-3. Деформация при разрушении низкомолекулярных образцов М25 ($M_w = 150\,000$) достигала $\lambda \sim 100$, тогда как соседние области имели лишь удлинение $3 \div 5$. После разрушения остаточная деформация в шейке оставалась довольно высокой, превышающей $\lambda \sim 50$. Этот эффект можно объяснить течением материала в области шейки, в то время как другие части образца не деформируются вовсе, или даже релаксируют. Образцы М29-3 с более высокой молекулярной массой имели схожую кристалличность (около 5% согласно измеренной макроскопической плотности), хотя их деформация была существенно более равномерной и достигала значений коэффициента вытяжки $7 \div 8$.

Связь между структурой полимера и механическими свойствами образцов может быть лучше понята, 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 17 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%.

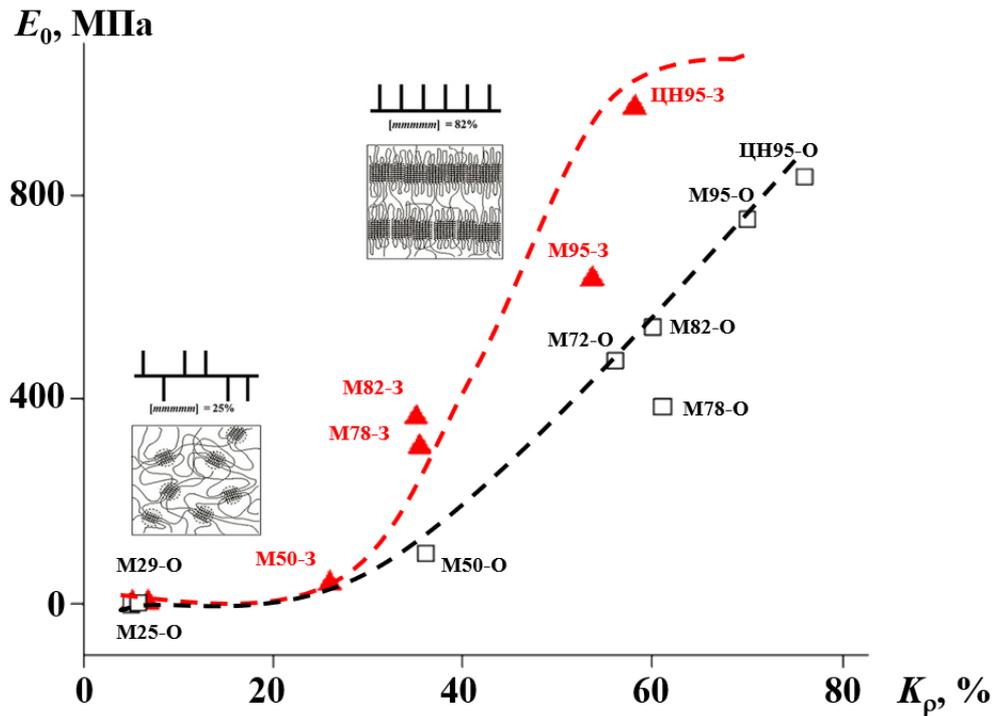


Рисунок 17. Зависимость модуля Юнга иПП от степени кристалличности, рассчитанной из макроскопической плотности.

Можно предположить, что в области изгиба зависимости $E_0(K_r)$ 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 сшивающих сеток 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. На рис. 18 показаны несколько примеров истинных кривых напряжение-деформация в гауссовых координатах $\sigma_{ист}(\lambda^2 - 1/\lambda)$. Видно, что графики Ховарда для образцов из нижнего основания S -образной кривой $E_0(K_r)$ (рис. 17), 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 (рис. 18 г) 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 табл. 3.

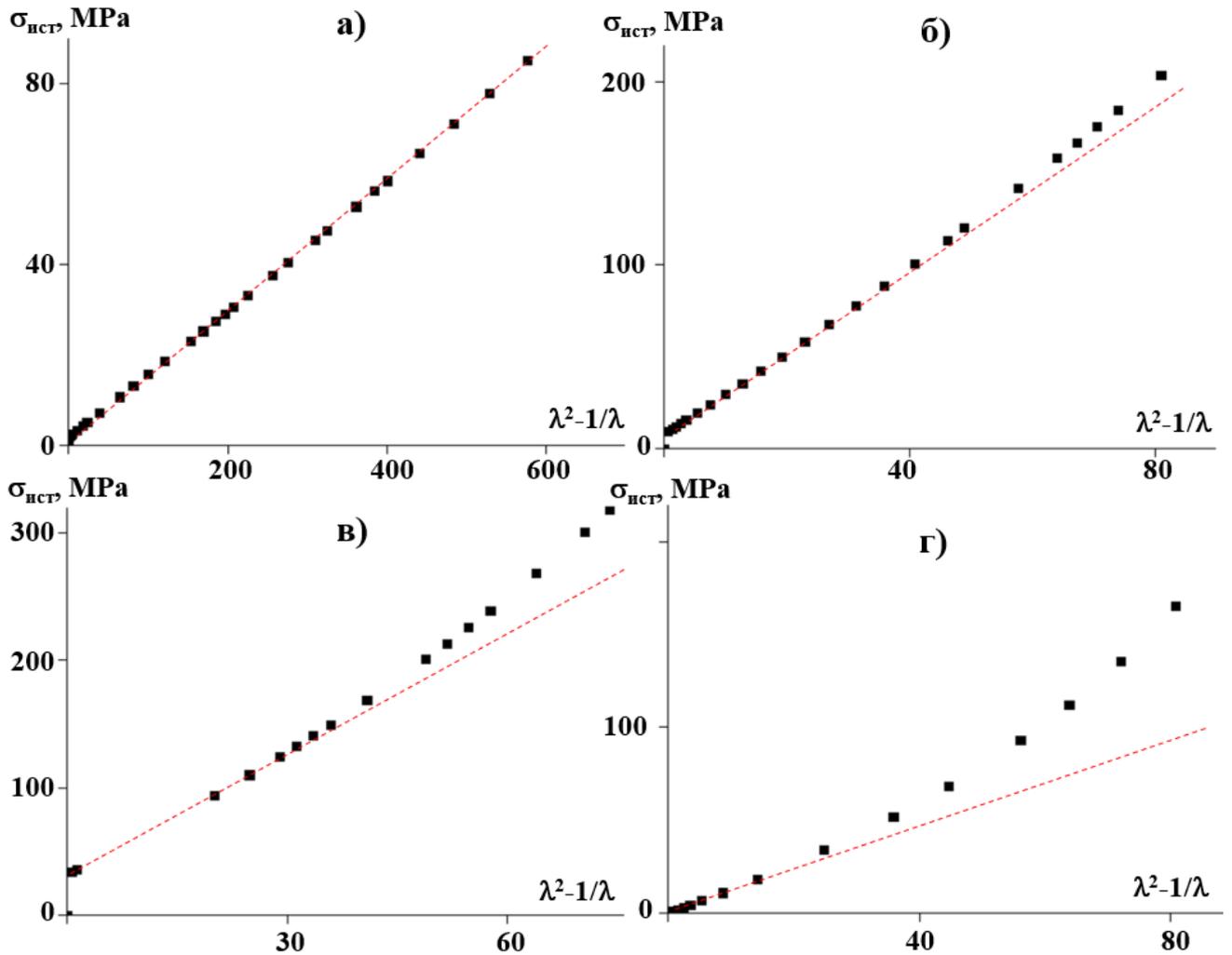


Рисунок 18. Гауссовы зависимости для образцов иПП различной кристалличности: М25-О (а), М50-О (б), М82-О (в), М50-З (г).

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 – от 6250 в М25-О до 220 в М82-О. 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 М50-3 и М72-3 соответственно) из-за существенно большего количества топологических ограничений в материале.

Таблица 3.

Параметры механического поведения образцов изотактического полипропилена, полученных по 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
М50-3	0	1.22	160
М78-3	1.4	1.73	192

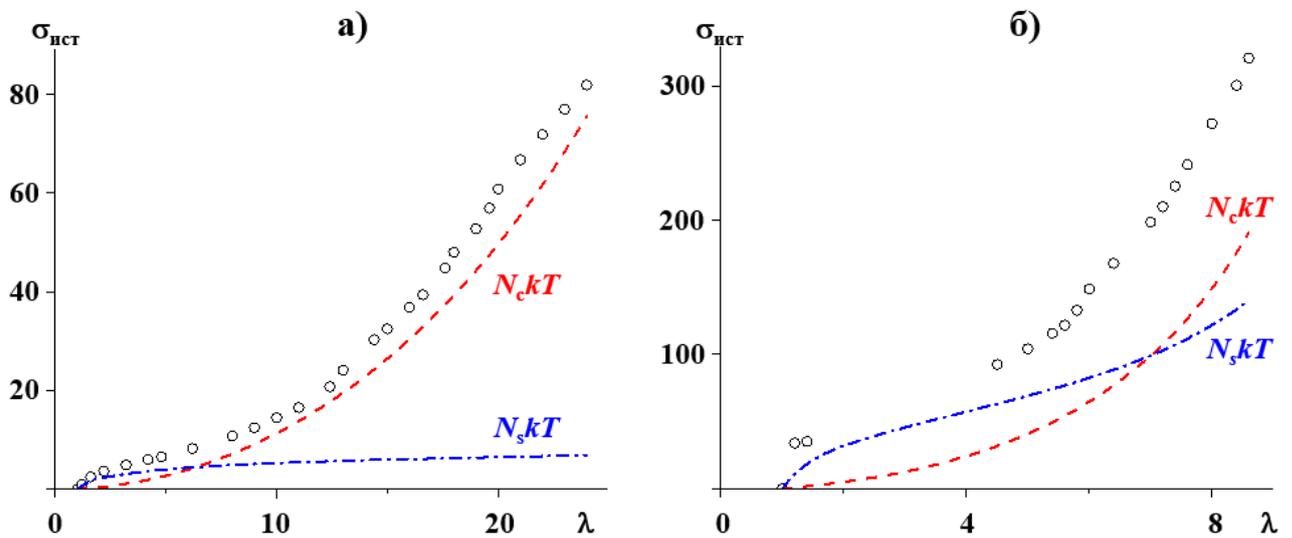


Рисунок 19. Вклады фиксированных связей и связей проскальзывания в зависимости истинного напряжения от истинной деформации для образцов М25-О и М82-О.

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 сложными цепями. Рассмотрим полученные нами параметры подгонки полученных истинных кривых напряжение-деформация для

изученных образцов иПП с помощью модели лабильных узлов (рис. 18 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.

Таблица 1.

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

Образец	$N_s kT$, МПа	$N_c kT$, МПа	α
М25-О	7.0	0.11	0.012
М29-О	3.6	0.09	0.009
М50-О	30.4	0.69	0.038
М72-О	87.9	1.08	0.058
М78-О	97.4	1.20	0.044
М82-О	95.2	1.36	0.061
М50-3	3.0	1.14	0.056
М78-3	4.0	1.66	0.048

Заключение главы

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 низкокristаллических 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.

Основные результаты главы были опубликованы в работе [142]

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

Структурные изменения при вытяжке полиэтилена различной плотности

В настоящей главе будет исследована взаимосвязь между кристаллическостью образцов полиэтилена и их механическим поведением. На рис. 20 представлены картины рентгеновского рассеяния в больших и малых углах для образцов, описанных в Таблице 2. Интенсивные рефлексы 110 и 200 характерны для орторомбической кристаллической решетки ПЭ, в то же время наличие протяженного гало свидетельствует о наличии значительной доли аморфной фазы. Степень кристаллическости, определенная, как соотношение интегральной интенсивности дифракционных пиков к общей площади рентгеновского рассеяния, растет в ряду ПЭ-918 → ПЭ-964, а поперечный размер кристаллитов симбатен макроскопической плотности образцов (Таблица 5). Как видно, наблюдается хорошее соответствие структурных характеристик, рассчитанных рентгеноструктурными и теплофизическими методами.

На малоугловых дифрактограммах образцов как ПЭВП, так и ЛПЭНП (рис. 20б) 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; объяснение указанному факту будет представлено ниже.

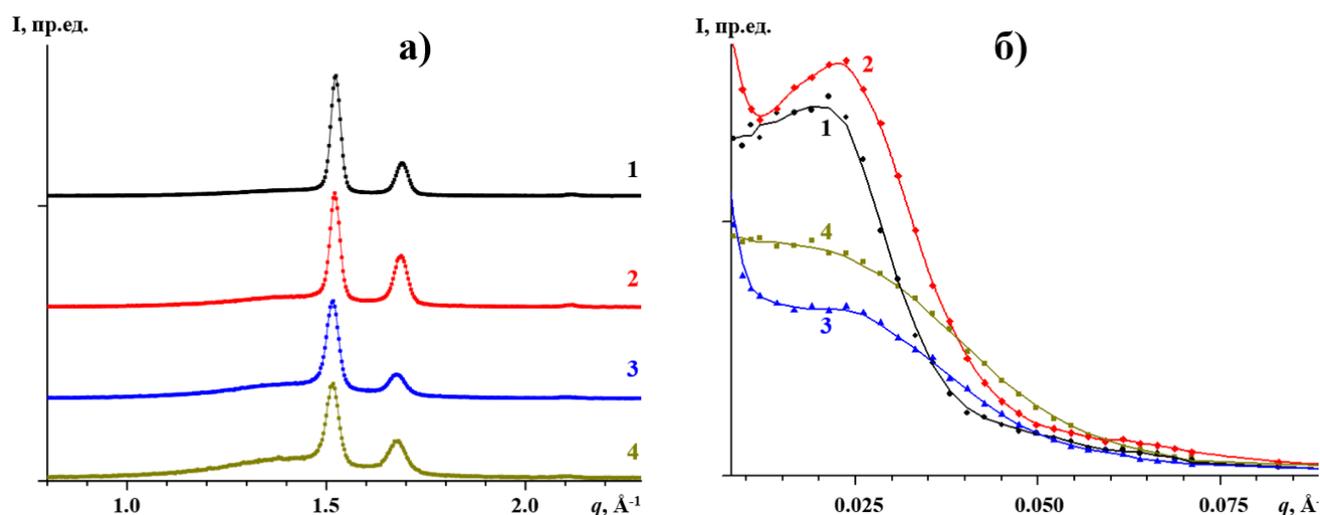


Рисунок 20. Картины рентгеновского рассеяния в больших (а) и малых (б) углах для пленок ПЭ-964 (1), ПЭ-949 (2), ПЭ-926 (3) и ПЭ-918 (4).

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.

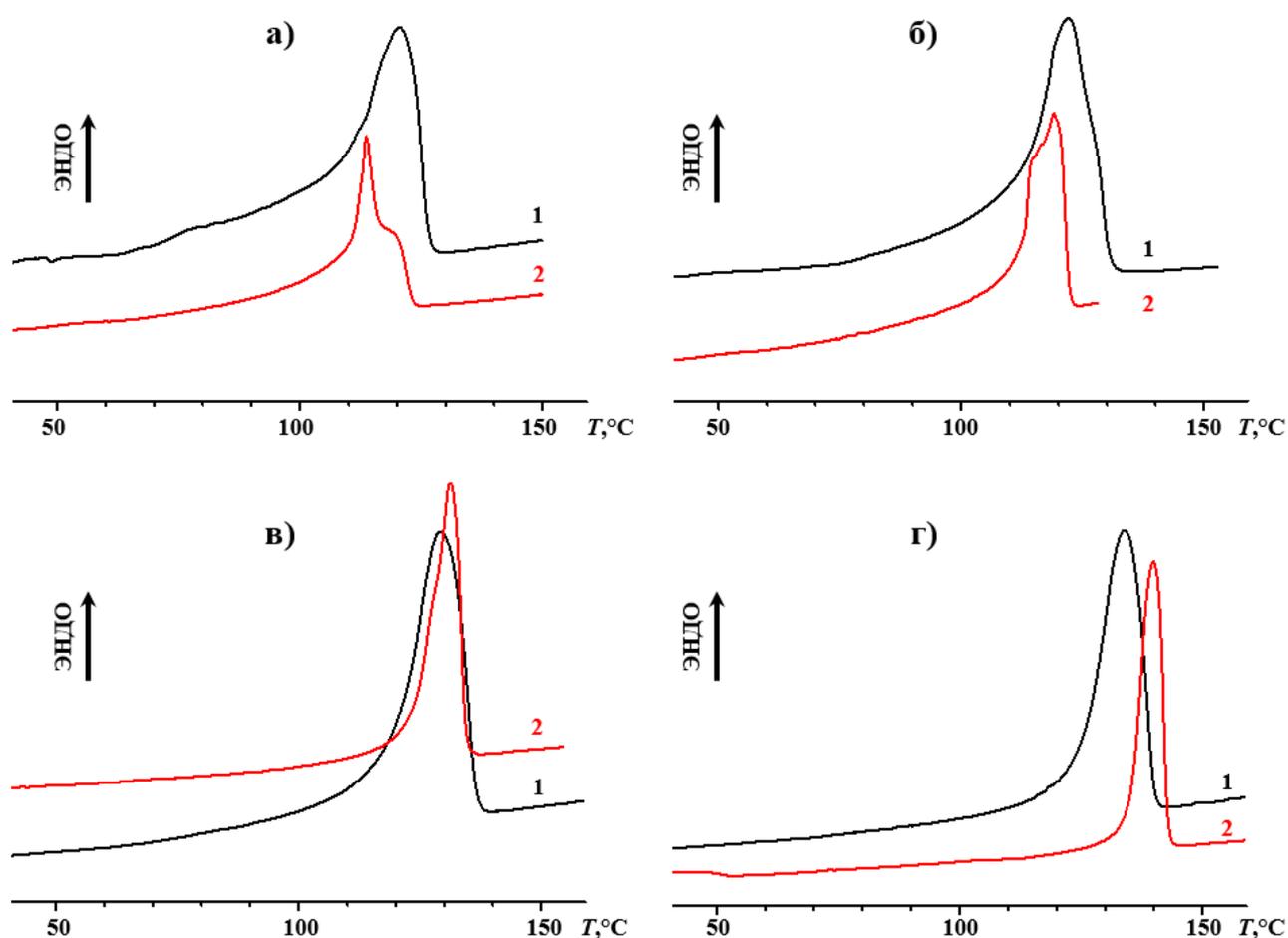


Рисунок 21. Термограммы первого нагрева исходных (1) и ориентированных при 70°C (2) ЛПЭНП-918 (а), ЛПЭНП-926 (б), ПЭВП-949 (в), ПЭВП-964 (г). Кратность вытяжки $\lambda = 8.5, 8.0, 7.0, 28$ на рисунках а-г соответственно.

Теплофизическое поведение ПЭ зависит от макроскопической плотности материала и условий деформирования образца – температуры, кратности вытяжки. В качестве примера этого утверждения, на рис. 21 приведены термограммы ДСК для первого нагревания образцов сополимеров этилена различной кристалличности – исходный растянутых до высокой (близкой к максимальной) степени вытяжки при 70°C.

На всех термограммах присутствуют эндотермические пики в области 80÷135°C, которые могут быть отнесены к плавлению орторомбических кристаллов ПЭ. Последующее охлаждение сопровождается кристаллизацией, характеризующейся эндотермическим пиком на термограммах ДСК. На рис. 22 показаны зависимости кратности вытяжки от температуры и энтальпии плавления для образцов ПЭ различной кристалличности. При всех кратностях вытяжки хорошо видна корреляция температуры растяжения образцов и плотности материала с температурой их плавления.

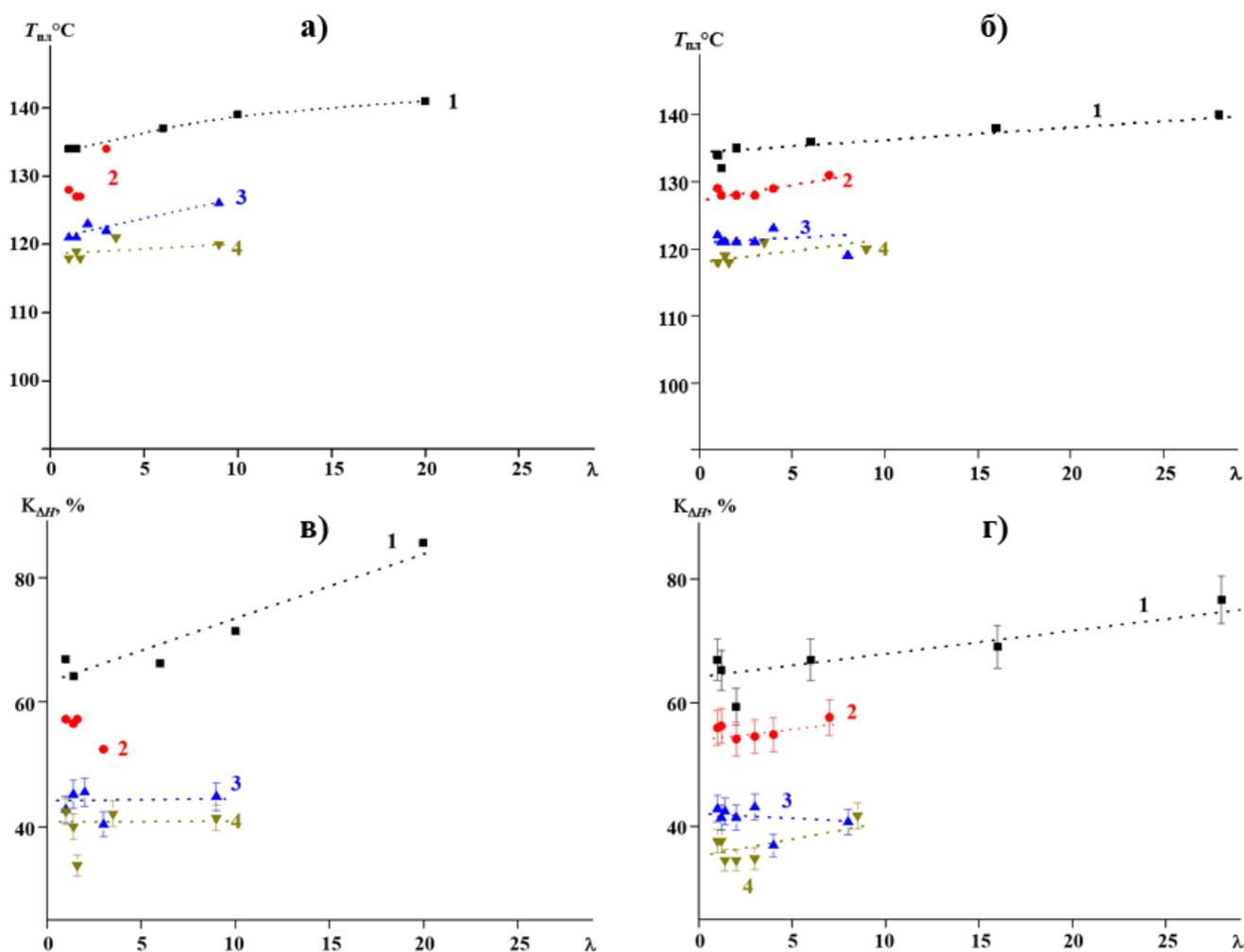


Рисунок 22. Зависимость температуры плавления (а,б) и теплоты плавления (в,г) от кратности вытяжки для образцов ПЭВП-964 (1), ПЭВП-949 (2), ЛПЭНП-926 (3) и ЛПЭНП-918 (4) ориентированных при 20°C (а,в) и при 70°C (б,г).

На начальных стадиях деформации кристалличность образцов снижается, рост степени кристалличности в случае ПЭВП начинается при достижении значения в 80% при обеих температурах деформирования. Степень кристалличности для других образцов ниже, но тенденция сохраняется. Такое поведение параметра $K_{\Delta n}(\lambda)$ 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 [99,100,143].

Анализ рентгеновских данных, полученных в процессе деформации образцов ПЭ с различной молекулярной структурой (рис. 23 – рис. 30), подтверждает предлагаемую модель. Характер таких изменений типичен для кристаллического ПЭ [126,127]. 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 [144] – 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, что и наблюдается на рис. 22.

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 ЛПЭВП и с 33 до 14 нм в ПЭВП.

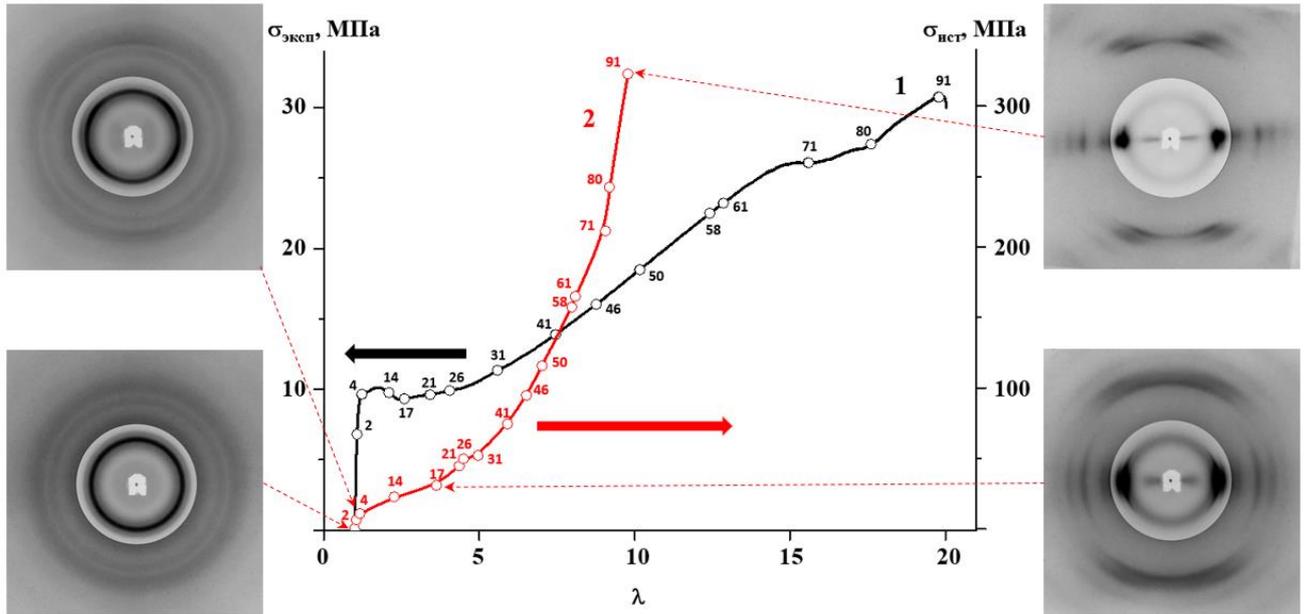


Рисунок 23. Двумерные картины рентгеновского рассеяния и кривые механического растяжения образцов ЛПЭНП-918, ориентированных при $T_{\text{выт}} = 20^\circ\text{C}$, 1 – экспериментальная кривая деформации, 2 – истинная (пронумерованы точки, взятые для расчета истинного растяжения и напряжения).

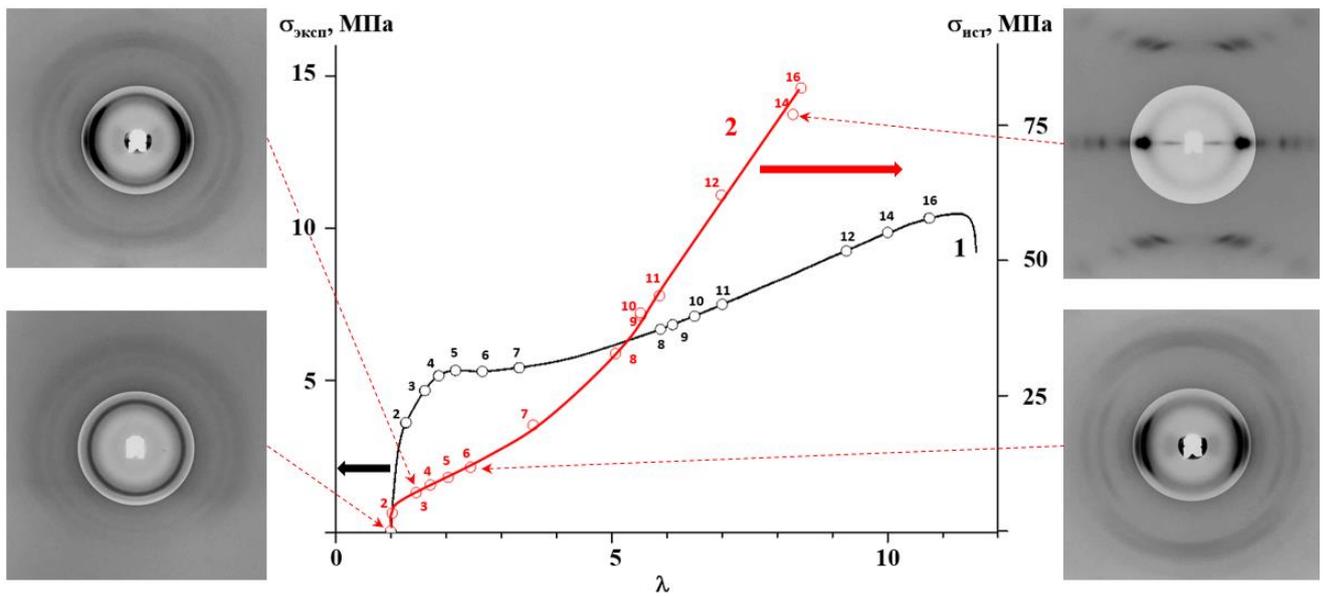


Рисунок 24. Двумерные картины рентгеновского рассеяния и кривые механического растяжения образцов ЛПЭНП-918, ориентированных при $T_{\text{выт}} = 70^\circ\text{C}$, 1 – экспериментальная кривая деформации, 2 – истинная (пронумерованы точки, взятые для расчета истинного растяжения и напряжения).

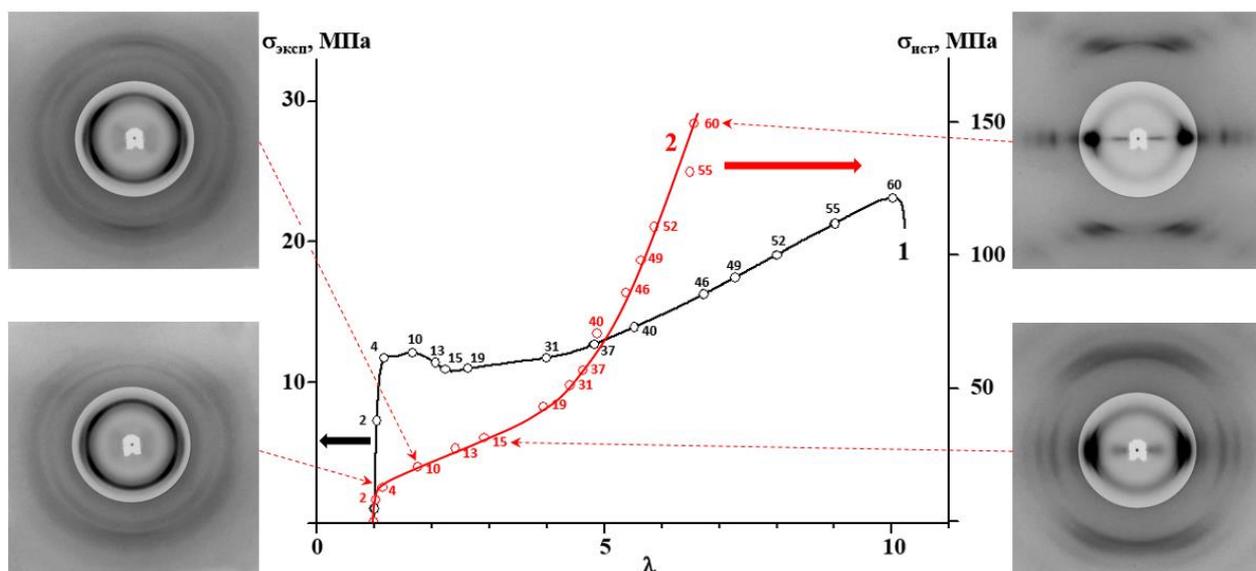


Рисунок 25. Двумерные картины рентгеновского рассеяния и кривые механического растяжения образцов ЛПЭНП-926, ориентированных при $T_{\text{выт}} = 20^\circ\text{C}$, 1 – экспериментальная кривая деформации, 2 – истинная (пронумерованы точки, взятые для расчета истинного растяжения и напряжения).

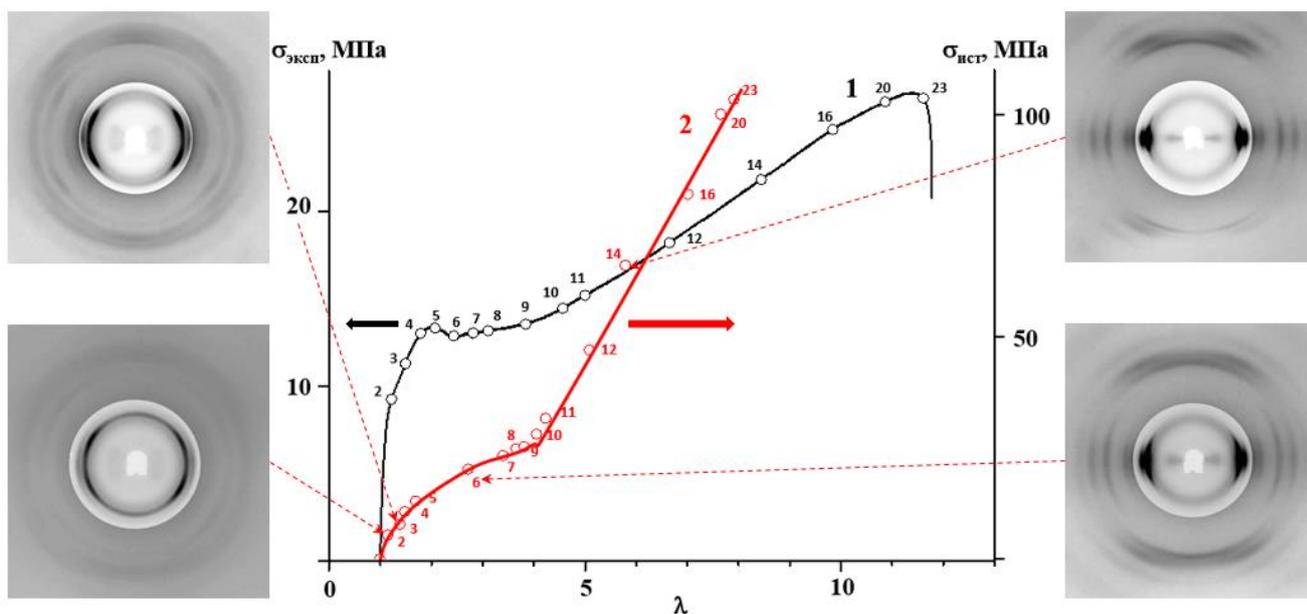


Рисунок 26. Двумерные картины рентгеновского рассеяния и кривые механического растяжения образцов ЛПЭНП-926, ориентированных при $T_{\text{выт}} = 70^\circ\text{C}$, 1 – экспериментальная кривая деформации, 2 – истинная (пронумерованы точки, взятые для расчета истинного растяжения и напряжения).

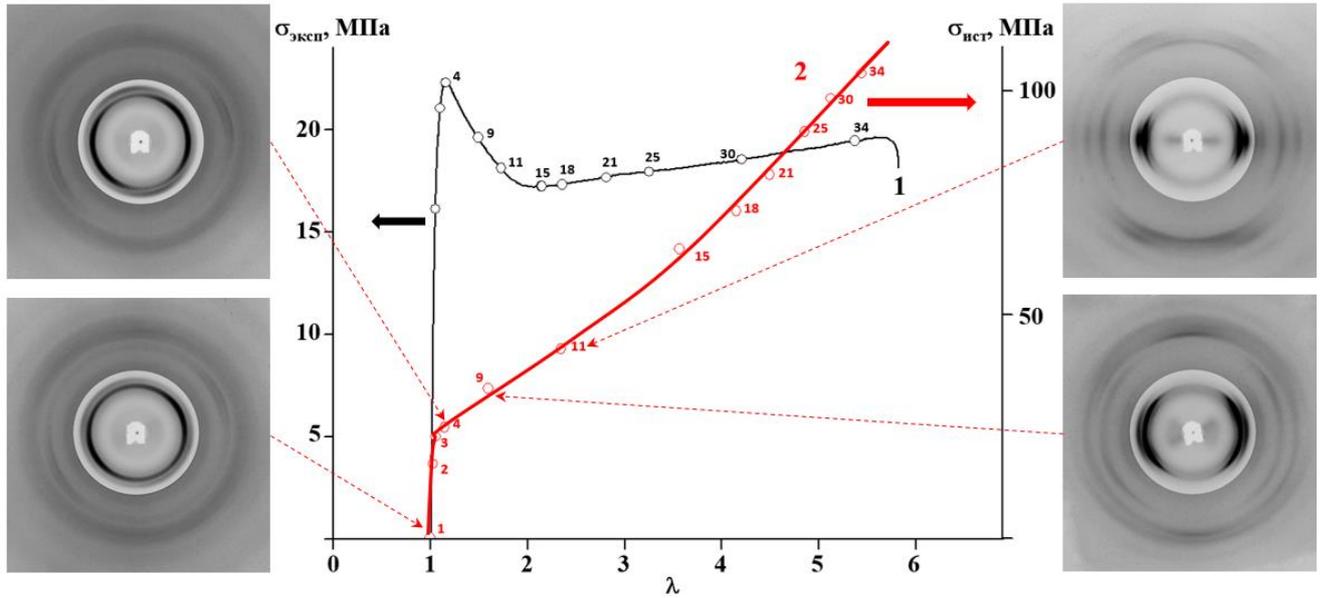


Рисунок 27. Двумерные картины рентгеновского рассеяния и кривые механического растяжения образцов ПЭВП-949, ориентированных при $T_{\text{выт}} = 20^\circ\text{C}$, 1 – экспериментальная кривая деформации, 2 – истинная (пронумерованы точки, взятые для расчета истинного растяжения и напряжения).

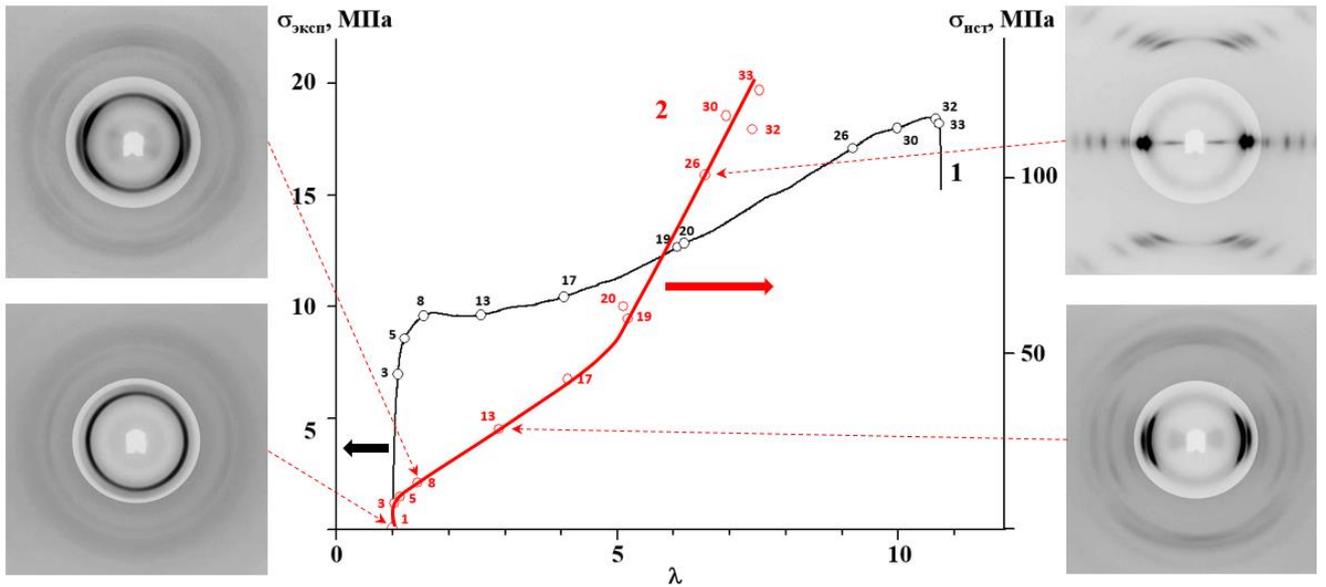


Рисунок 28. Двумерные картины рентгеновского рассеяния и кривые механического растяжения образцов ПЭВП-949, ориентированных при $T_{\text{выт}} = 70^\circ\text{C}$, 1 – экспериментальная кривая деформации, 2 – истинная (пронумерованы точки, взятые для расчета истинного растяжения и напряжения).

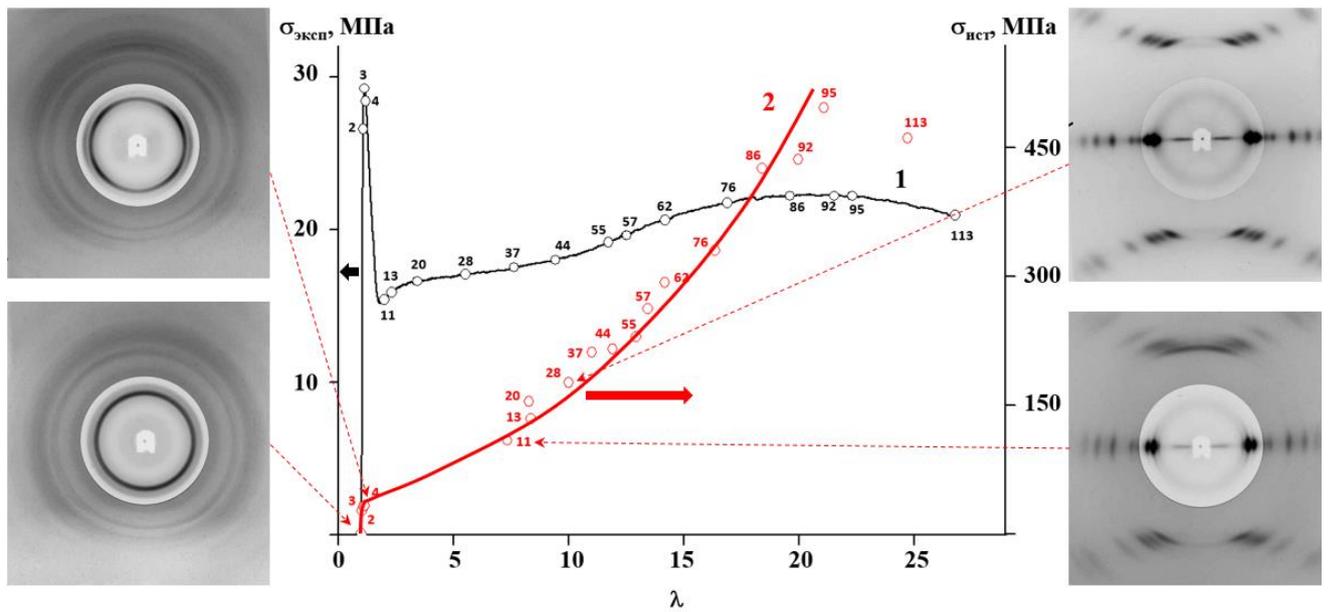


Рисунок 29. Двумерные картины рентгеновского рассеяния и кривые механического растяжения образцов ПЭВП-964, ориентированных при $T_{\text{выт}} = 20^\circ\text{C}$, 1 – экспериментальная кривая деформации, 2 – истинная (пронумерованы точки, взятые для расчета истинного растяжения и напряжения).

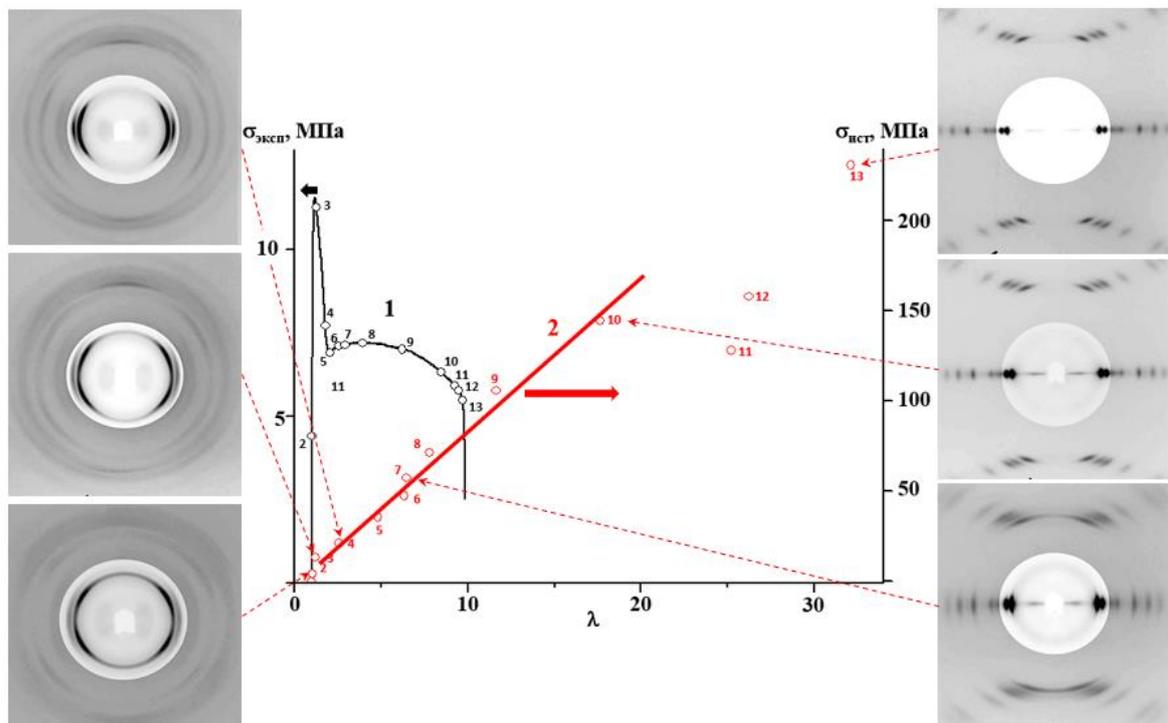


Рисунок 30. Двумерные картины рентгеновского рассеяния и кривые механического растяжения образцов ПЭВП-964, ориентированных при $T_{\text{выт}} = 70^\circ\text{C}$, 1 – экспериментальная кривая деформации, 2 – истинная (пронумерованы точки, взятые для расчета истинного растяжения и напряжения).

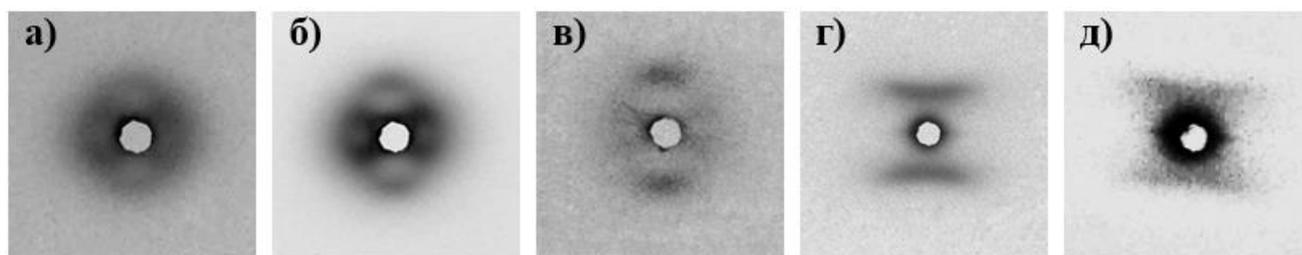


Рисунок 31. Двумерные картины рентгеновского рассеяния образцов ЛПЭНП-926, ориентированных при $T_{\text{выт}} = 70^\circ\text{C}$ до степени вытяжки 1.1 (а), 1.4 (б) 1.7 (в), 4.1 (г), 7.9 (д) соответственно.

Рассмотрим также малоугловые картины рентгеновского рассеяния для ориентированных образцов ЛПЭНП-926 (рис. 31). 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.

Таким образом, структурные и теплофизические исследования образцов ПЭ различной плотности позволили установить корреляцию между степенью деформации и структурными изменениями в образцах. В следующем параграфе мы покажем связь таких изменений с современными теоретическими моделями деформации полимеров.

Анализ истинных кривых напряжение – деформация в образцах полиэтилена различной плотности

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 [145], этот эффект более выражен в образцах ПЭВП, которые в области шейки мутнеют. Как было отмечено в предыдущем параграфе, образование шейки начинается при

$\lambda \sim 1.1 \div 1.2$, что соответствует пределу текучести на экспериментальных кривых $\sigma - \varepsilon$ (**Ошибка! Источник ссылки не найден.**), и оно заканчивается при значении, соответствующем коэффициенту вытяжки на холоду. Только после полного распространения шейки по всему образцу однородная деформация материала переходит в фазу деформационного упрочнения. Предел вытяжки достигается при $\lambda = 25 \div 30$.

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. Более того, изменение объема во время перехода ламеллярной структуры в фибриллярную меньше при более низкой кристалличности из-за состояния пониженного гидростатического напряжения при меньшей плотности (отношение Пуассона намного ближе к 0.5). Это также объясняет, почему указанное явление более выражено в ЛПЭНП-918 по сравнению с ЛПЭНП-926.

Влияние температуры на предел текучести и деформационное упрочнение в полиэтиленовых пленках показано на рис. 32. Предел текучести уменьшается в два раза с повышением температуры от 20 до 70°C, снижается и деформационное упрочнение. Удивительно, но деформация при разрыве выше для ЛПЭНП-918 и ПЭВП-964 при комнатной температуре, по-видимому, из-за того, что эти образцы лучше гомогенизированы за счет более высокого показателя текучести расплава (ПТР). Различия в деформации разрушения менее выражены при высоких температурах за счет общего уменьшения напряжений при нагревании.

Начальная часть кривых напряжений-деформаций показывает типичные точки двойного выхода. В обычном ПЭВП-964 напряжение первой точки текучести выше, чем у второй, тогда как в других образцах ситуация противоположна. С повышением температуры деформации первый предел текучести значительно уменьшается. Максимум второго предела текучести исчезает при отображении истинной кривой зависимости деформаций от напряжений, т.е. при учёте сужения поперечного сечения образца в процессе одноосной ориентации [146]. Отметим, в то же время, что механические испытания на сокращение деформации также показывают функцию двойного выхода даже после учета истинных значений поперечного сечения, что указывает на то, что это явление является неотъемлемой частью процесса деформации и не является артефактом. В работе [147] было показано, что первый предел текучести уменьшается быстрее с уменьшением скорости деформации, что согласуется с наблюдением температурной чувствительности первого предела текучести. Наблюдаемый двойной предел можно также объяснить, как две разные стадии фрагментации ламелей, коллективный ламеллярный сдвиг, сопровождаемый фрагментацией [148].

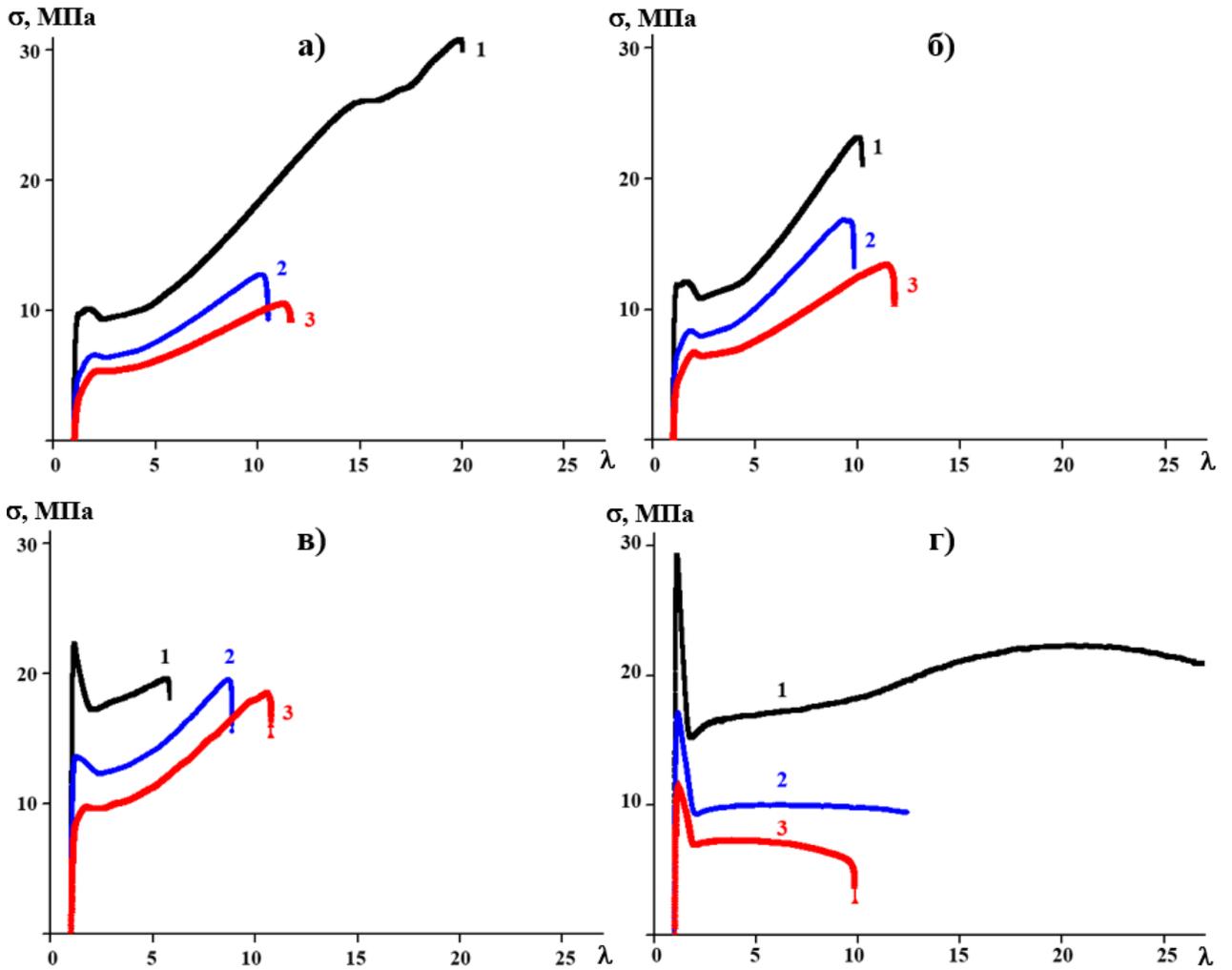


Рисунок 32. Экспериментальные кривые напряжение – деформация для образцов ЛПЭНП-918 (а), ЛПЭНП-926 (б), ПЭВП-949 (в) и ПЭВП-964 (г), подвергнутых вытяжке при 20°C (1), 50°C (2) и 70°C (3).

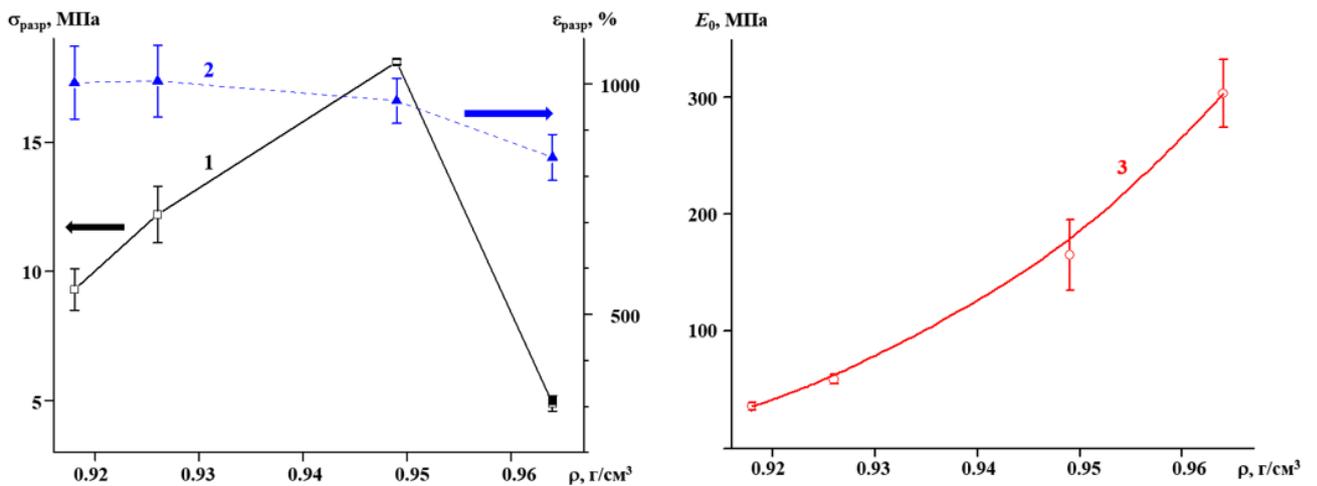


Рисунок 33. Плотностные зависимости механических параметров, исследуемых образцов ПЭ при 70°C: напряжение при разрыве (1), деформация при разрыве (2), модуль Юнга (3).

На рис. 33 представлены зависимости параметров разрушения и модуля Юнга от плотности исследованных образцов ПЭ в процессе их одноосной деформации при 70°C. Увеличение плотности разветвленного полиэтилена приводит к существенному увеличению напряжения при разрушении и уменьшению максимальной деформации. Описанная тенденция не наблюдается для напряжения разрушения в образце ПЭВП-964, что может быть связано с высоким ПТР и меньшей доступностью молекул, несущих нагрузку.

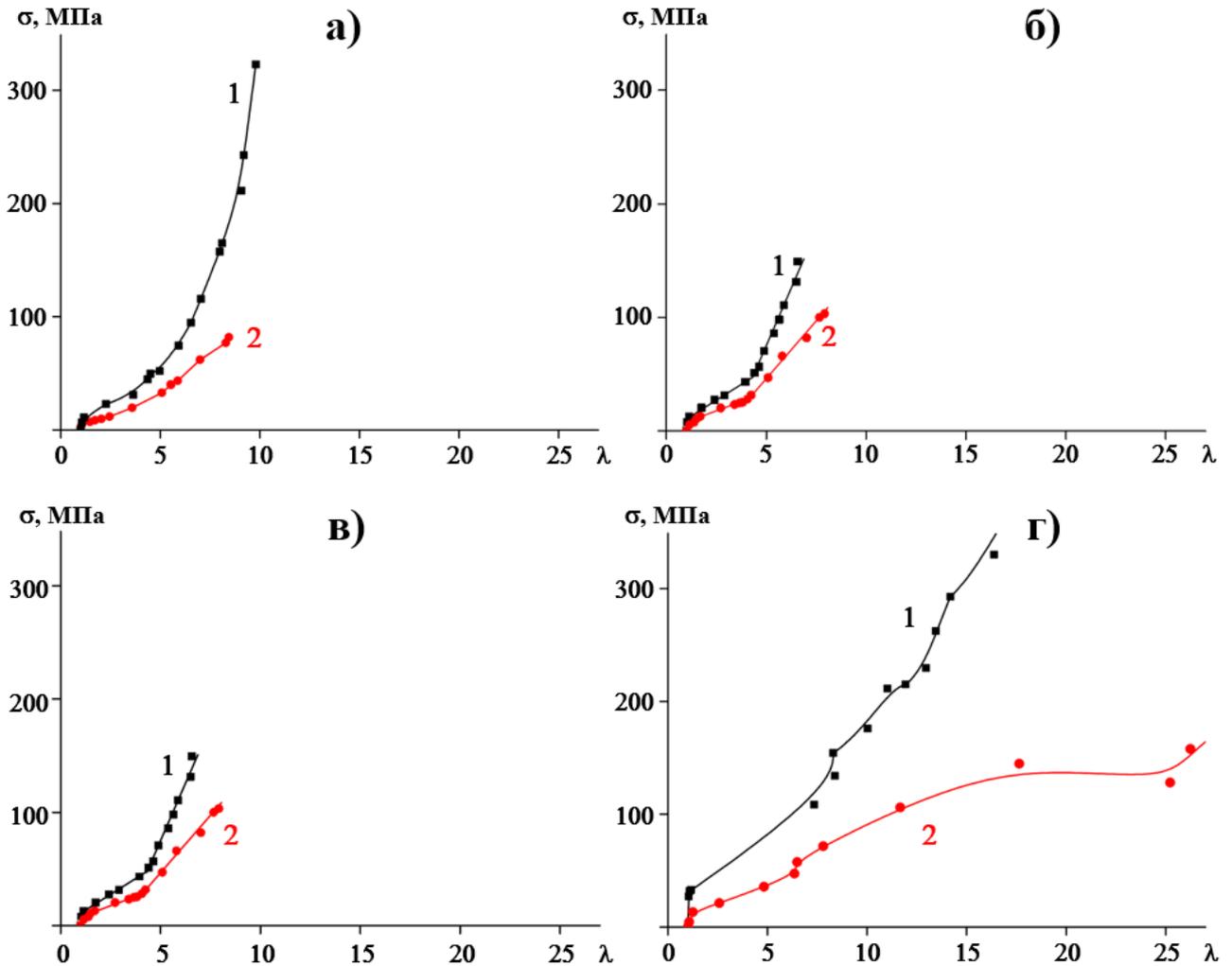


Рисунок 34. Истинные кривые нагрузка – удлинение для образцов ЛПЭНП-918 (а), ЛПЭНП-926 (б), ПЭВП-949 (в) и ПЭВП-964 (г), растянутых при 20°C (1) и 70°C (2).

Как уже было описано нами выше, анализ оцифрованных изображений ориентированных образцов позволяет восстановить истинные кривые напряжения с использованием значений локальных деформаций, оцененных по изменению расстояний между предварительно нанесенными на образцы метками (рис. 34). Сравнение экспериментальных и истинных кривых напряжения для всех образцов ПЭ, полученных при 20°C и 70°C, показывает ряд существенных отличий: предел текучести на истинных кривых механического растяжения проявляется как

нисходящее изменение наклона всех кривых, точка начала второго подъема соответствует началу деформационного упрочнения. Такой подъем не очень выражен для ПЭВП-964 из-за его высокого ПТР. Напряжения в образцах при $T_{\text{выт}} = 70^\circ\text{C}$ ниже при любой степени растяжения, а истинная деформация при разрушении всегда выше при $T_{\text{выт}} = 70^\circ\text{C}$. Сравнительно высокое истинное напряжение разрушения низкокristаллического ЛПЭНП-918 при комнатной температуре объясняется высоким содержанием молекулярных связей [149], но также является следствием относительной нечувствительности к концентрациям напряжений из-за низкого предела текучести.

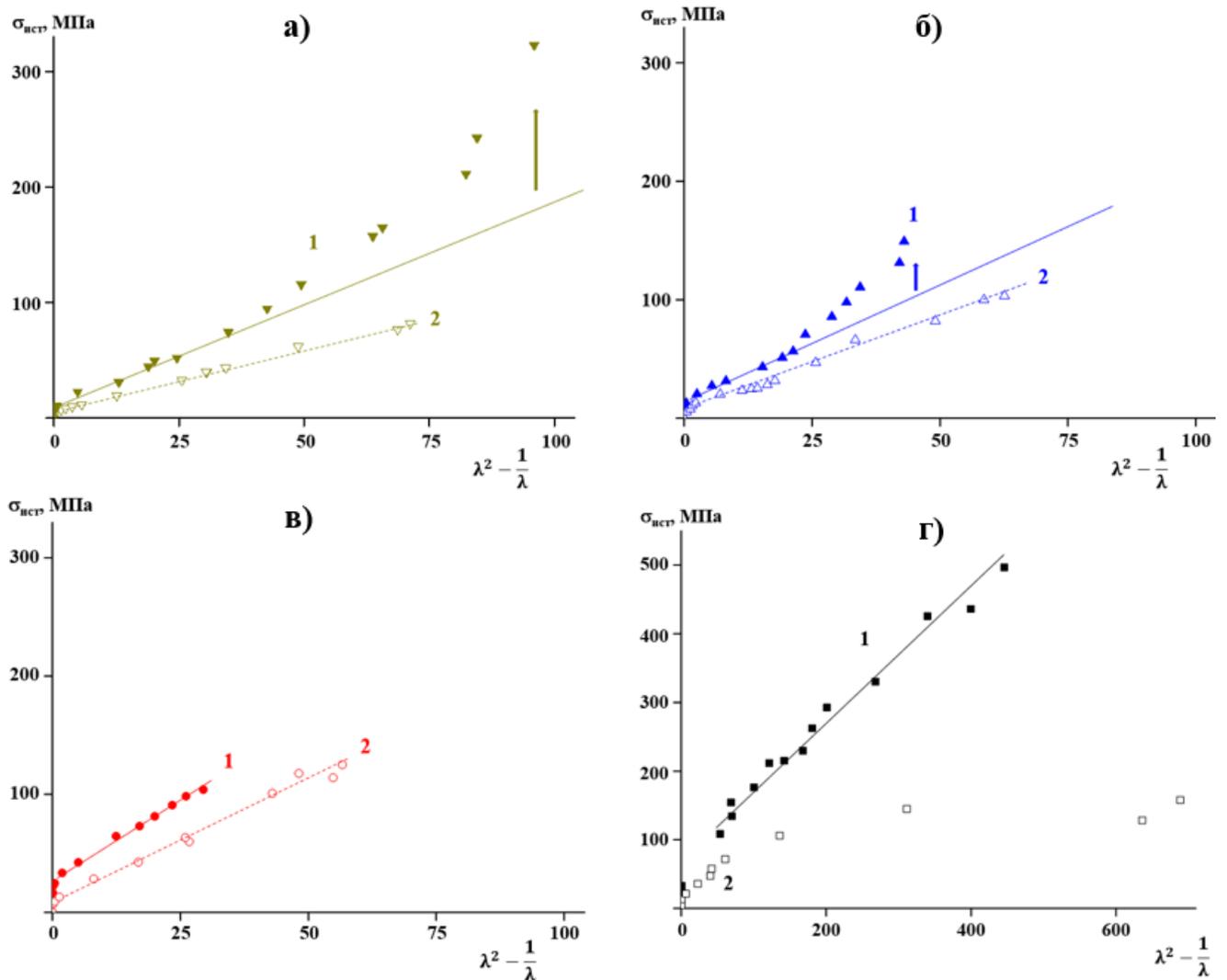


Рисунок 35. Графики Ховарда для ориентированных образцов ЛПЭНП-918 (а), ЛПЭНП-926 (б), ПЭВП-949 (в) и ПЭВП-964 (г), растянутых при 20°C (1) и 70°C (2).

Следует также отметить, что деформационное упрочнение присутствует на всех кривых истинного напряжения при 70°C кроме ПЭВП-964, этот участок кривой растяжения может быть аппроксимирован прямой линией. Наклон линейного участка обратно пропорционален ПТР ПЭ:

0.14, 0.19 и 0.26 для ЛПЭНП-918, ЛПЭНП-926 и ПЭВП-949 соответственно, что является характерным для полимерной сетки с проскальзывающими узлами сетки зацеплений.

Рассмотрим теперь применимость ряда теоретических моделей деформации полимеров к исследованным нами системам. На рис. 35 приведены графики Ховарда для ориентированных образцов ЛПЭНП-918 (а), ЛПЭНП-926 (б), ПЭВП-949 (в) и ПЭВП-964 (г), растянутых при 20°C (1) и 70°C (2). Видно, что при $T_{\text{выт}} = 70^\circ\text{C}$ они 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. 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. В принципе, нет причины априорно предполагать, что с ростом механического напряжения (например, при механически индуцированной кристаллизации) количество узлов сетки молекулярных зацеплений будет увеличиваться, поскольку подъема графиков Ховарда выше нормального упругого отклика не происходит. В то же время нельзя исключать установления динамического равновесия между распадом старых и появлением новых узлов зацеплений в процессе деформации.

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 $T_{\text{выт}} = 70^\circ\text{C}$ 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. Значение $C1$ **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, полученное из значения напряжения на этом плато, позволяет альтернативно оценивать модуль сдвига, связанный с деформационным упрочнением.

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. В принципе, нет причины априорно предполагать, что с ростом механического напряжения (например, при механически индуцированной кристаллизации) количество узлов сетки молекулярных зацеплений будет увеличиваться, поскольку подъема графиков Ховарда выше нормального упругого отклика не происходит. В то же время нельзя исключать установления динамического равновесия между распадом старых и появлением новых узлов зацеплений в процессе деформации.

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 $T_{\text{выт}} = 70^\circ\text{C}$ 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. Значение C_1 **Ошибка! Источник ссылки не найден.**), полученное из значения напряжения на этом плато, позволяет альтернативно оценивать модуль сдвига, связанный с деформационным упрочнением.

Разделение вкладов постоянных и скользящих узлов сетки зацеплений показывает, 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

Модель скользящих зацеплений также объясняет, почему наименее разветвленному полимеру (ПЭВП-964) свойственно увеличение вклада проскальзывающих узлов при повышении температуры: для длинных кристаллизующихся последовательностей нарастающая термически активированная подвижность будет создавать все больше возможностей для проскальзывания. 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.

Как было отмечено нами выше, в модели скользящих узлов (*Ball, Doi, Edwards, Warner*) подгонка истинных кривых деформации требует введения четырех, или, в случае учета начального напряжения текучести на самых ранних стадиях кривой деформации даже пяти независимых параметров. Поэтому уравнения (64) и (65) при использовании в качестве чисто математической функции подгонки легко сходятся к субминимумам, не имеющим какого-либо физического смысла. Таким образом, необходимо анализировать данные с целью поиска разумного соответствия расчета с реальностью, в том числе используя представительные серии образцов, в которых контролируется изменяется один из параметров. Ситуация облегчается, однако, тем, что каждый из четырех параметров модели скользящих узлов контролирует свою, четко определенную, черту кривой деформации.

Начальный предел текучести σ_y^* оценивается из модели Ховарда. Кроме того, плотность узлов сетки зацеплений по Ховарду принимается начальным значением плотности фиксированной сетки в модели скользящих узлов. В свою очередь, вклад связей проскальзывания в модуль сетки первоначально выбирается равным нулю. Коэффициент проскальзывания η , согласно экспериментам Бреретона и Кляйна [137], имеет для ПЭ фиксированным значение, равное 1.1. Затем для полученных истинных кривых деформации осуществляется подгонка согласно уравнениям (64) и (65), в результате которой можно выделить вклады скользящих и

фиксированных зацеплений в модуль упругости материала (G_s и G_c соответственно). Для сетки молекулярных зацепление без проскальзывания $G_s = 0$ и $G_c = G_p$. 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 напряжение-деформация.

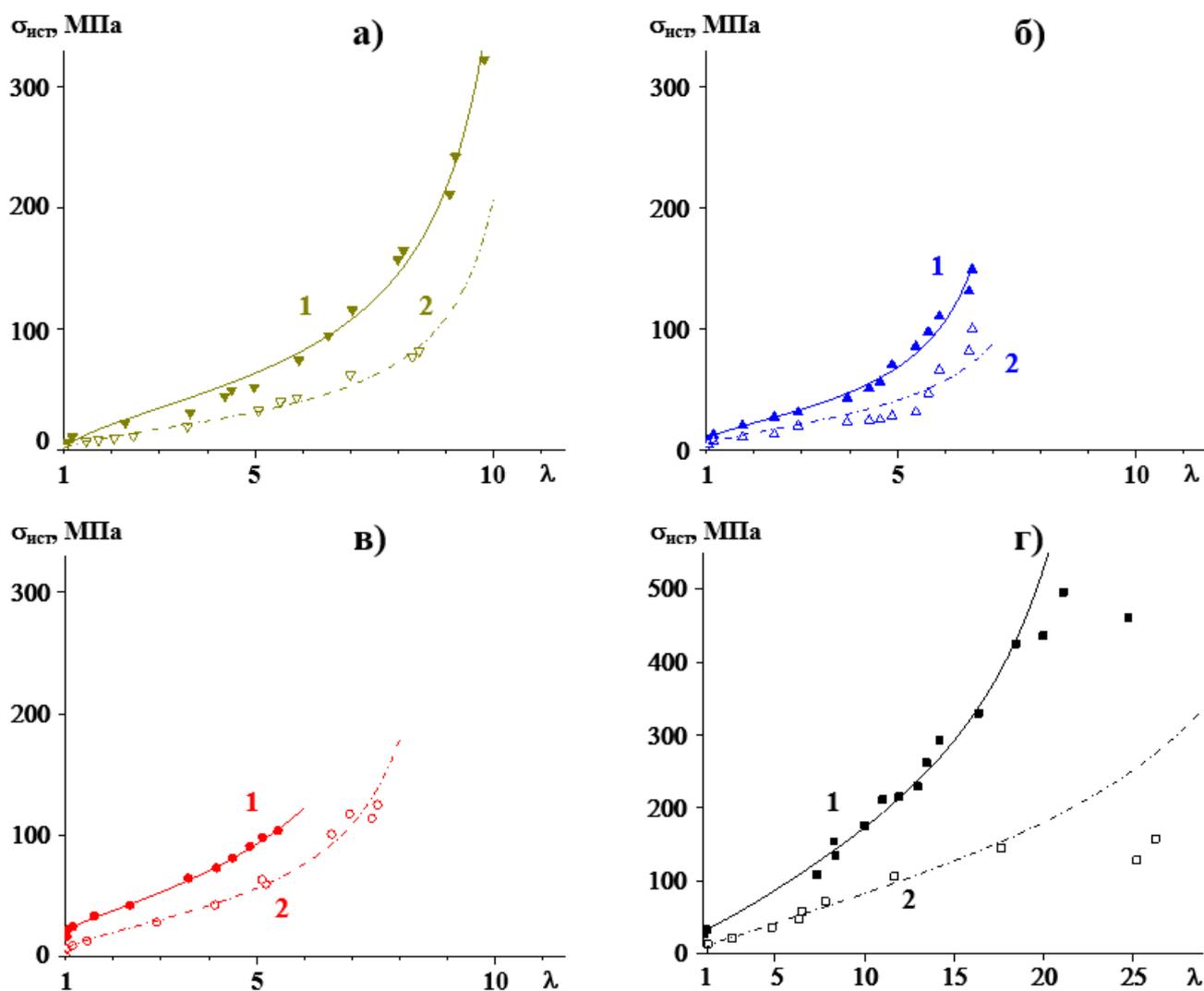


Рисунок 37. Применение модели восьмицепочечной модели Арруды и Бойс к ориентированным образцам ЛПЭНП-918 (а), ЛПЭНП-926 (б), ПЭВП-949 (в) и ПЭВП-964 (г), растянутых при 20°C (1) и 70°C (2).

Альтернативным модели скользящих узлов сетки зацеплений подходом является восьмицепочечная модель Арруды и Бойс (*Arruda, Boyce*), позволяющая адекватно описать целиком кривые напряжение-деформация, не вводя параметра проскальзывания (рис 37). Существенным преимуществом этой модели является сравнительная простота аппроксимации

кривых растяжения за счет того, что различные параметры определяют существенно разные ее особенности. Во-первых, правильный выбор предела текучести обеспечивает подъем кривой в области малых деформаций, тогда эффективный модуль упругости $G_p = NkT$ определяет наклон относительно оси Ox . Затем, выбор параметра N_8 позволяет аппроксимировать широкую область кривой деформации до начала ориентационного упрочнения – чем выше значение N_8 , тем позже оно имеет место. Действительно, параметр N_8 представляет собой объемную концентрацию узлов сетки зацеплений, обратно пропорциональная длине растягиваемых цепей, поэтому чем короче такие цепи, тем быстрее упрочняется образец. Таким образом, как N_8 , так и G_p растут с увеличением кристалличности материала. Отметим также, что восьмицепочечная модель предполагает гораздо большие значения модуля материала, чем другие модели. 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.

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, Доу, 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

Заключение главы

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. Наивысшая плотность сетки молекулярных зацеплений при высоких температурах требует как высокой молекулярной массы материала, так и наличия короткоцепочечных ответвлений – только наличия кристаллических образований недостаточно для создания деформационного упрочнения. Этот вывод подтверждает важную роль эффективных связующих молекул в такой сетке зацеплений.

Ориентационная деформация образцов полиэтилена различной молекулярной массы 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.

Кроме того, было показано, 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.

Основные результаты главы опубликованы в работе [150].

Глава 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 низкокristаллического полиэтилена ЛПЭНП-918 и ЛПЭНП-926 при комнатной температуре и при температуре 70°C, когда увеличение мобильности макромолекулярных цепей приводит к существенному изменению механического поведения материала (см. результаты предыдущей главы). В качестве примера на рис. 38 приведены деформационные зависимости температуры плавления (1, 2) и кристалличности (1', 2') для ЛПЭНП-926 растянутых при 20°C (1, 1') и при 70°C (2, 2').

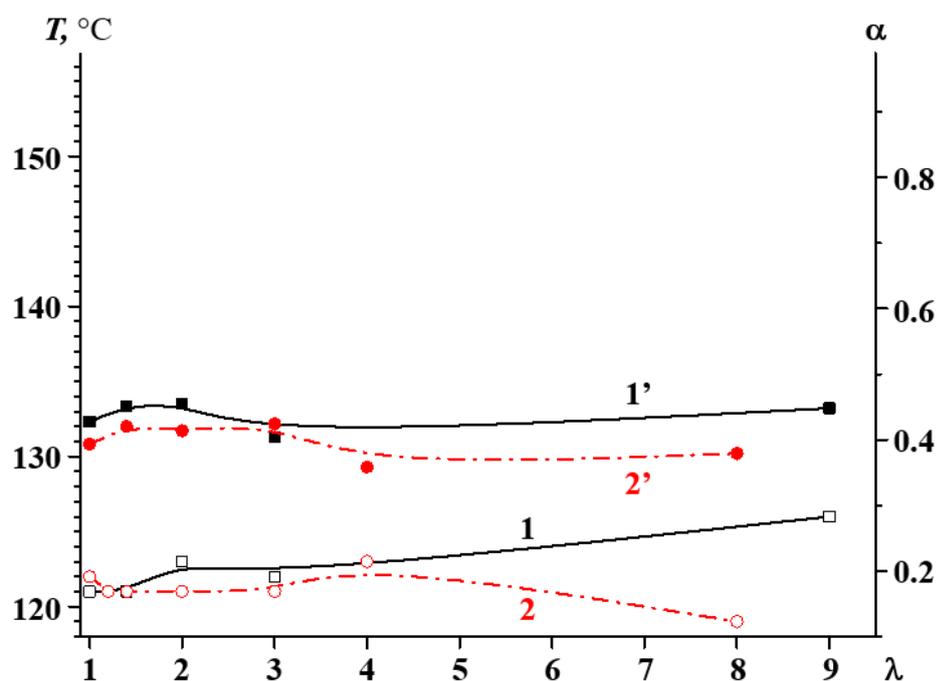


Рисунок 38. Деформационные зависимости температуры плавления (1, 2) и кристалличности (1', 2') для ЛПЭНП-926 растянутых при 20°C (1, 1') и при 70°C (2, 2').

В Таблице 7 и на рис. 39 приведены результаты деформационной калориметрии образцов ЛПЭНП-918 при использовании схемы деформации 1.

Таблица 2

Деформационные зависимости энергетических эффектов и остаточного удлинения изотропных образцов ЛПЭНП-918 при различных температурах (схема деформации 1).

T, ° C	λ	W, Дж/г		Q, Дж/г		ΔU , Дж/г		λ_{oc} г
		Растяжени е	Сокращени е	Растяжени е	Сокращени е	Растяжени е	Сокращени е	
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

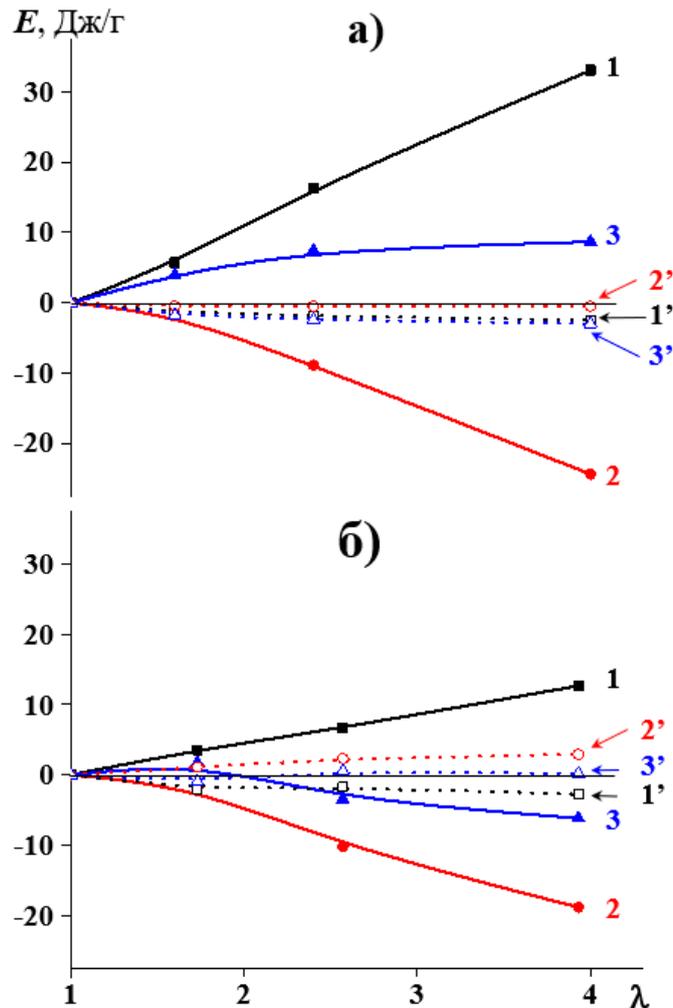


Рисунок 39. Деформационные зависимости работы (1, 1'), теплоты (2, 2') и изменения внутренней энергии (3, 3') при растяжении (1, 2, 3) и последующем сжатии (1', 2', 3') для изотропных образцов ЛПЭНП-918 при 20°C (а) и при 70°C (б).

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-сокращение 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 (рис. 39 и Таблица 7) 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.

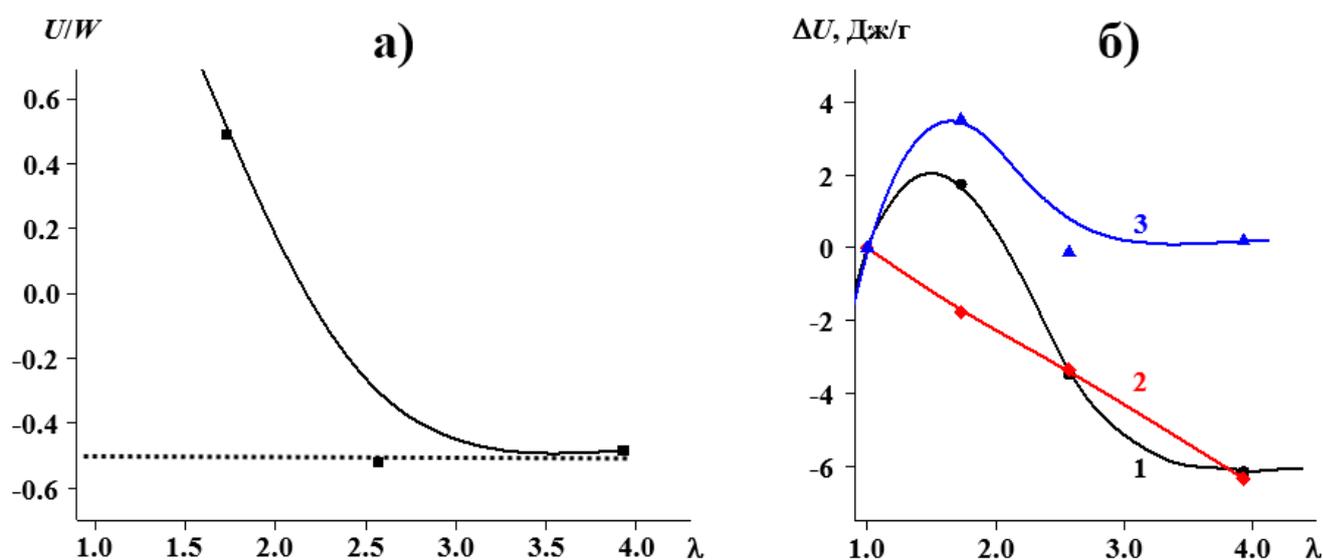


Рисунок 40. Деформационные зависимости доли внутренней энергии в работе деформации изотропных образцов ЛПЭНП-918 при $T = 70^{\circ}\text{C}$ (а) и ее составляющих (б): $-\Delta U$ (1), $\Delta U_{v,T}$ (2), $\Delta U_{\Delta v}$ (3).

Рассмотрим теперь более подробно долю изменения внутренней энергии в работе деформации. Представленная на рис. 40 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. Используя уравнение (9), мы рассчитали величину $(\Delta U/W)_{v,T} = -0.5$, это значение чрезвычайно близко к полученному ранее значению для доли внутренней энергии в работе деформации в неразветвленном ПЭ [94]. Далее, по уравнению (11) были рассчитаны внутри- и межмолекулярный вклады в изменение внутренней энергии. Видно (см. рис. 40б), 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.

Полученный нами вывод получает свое дополнительное подтверждение при исследовании циклической деформации образцов частично-кристаллического ПЭ (схема деформации 2). 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.

Деформация предварительно ориентированных образцов ПЭ ($\lambda_{\text{предв}} = 6$) сопровождается монотонным увеличением механической работы и выработки тепла (рис. 41). Деформационная зависимость изменения внутренней энергии является более сложной. При малых значениях деформации внутренняя энергия уменьшается, затем проходит через минимум и начинает увеличиваться. Точки инверсии ΔU совпадают в ЛПЭНП-918 и ЛПЭНП -926, тогда как для ПЭВП-949 она наблюдалась при более низких деформациях. Следует также подчеркнуть, что инверсия ΔU характерна только для деформации хорошо ориентированных полимеров, растяжение которых сопровождается тепловыделением.

Таблица 8.

Энергетические эффекты в последовательных циклах растяжение – деформация ориентированных образцов ПЭ при 20°C (деформационная схема 2)

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
	Сокращение – 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

	Сокращение – 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
	Сокращение – 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

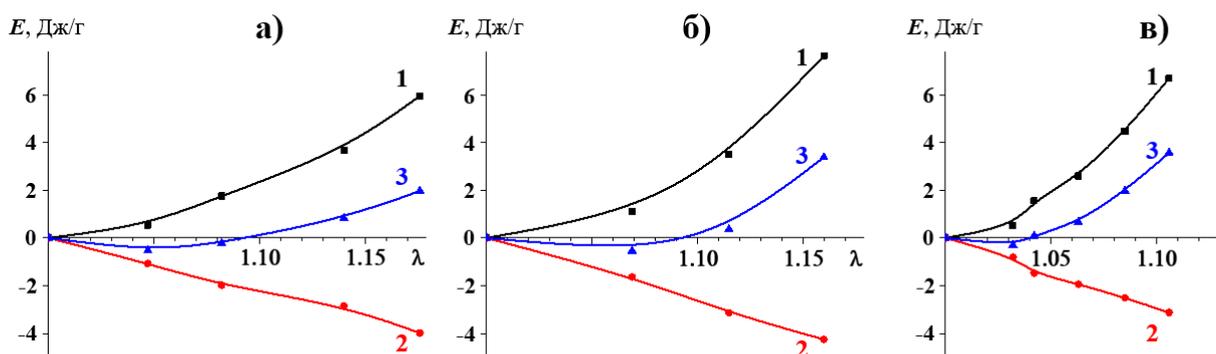


Рисунок 41. Деформационные зависимости механической работы (1), теплоты (2) и изменения внутренней энергии (3) при растяжении ориентированных образцов ЛПЭНП-918 (а), ЛПЭНП - 926 (б) и ПЭВП - 949 (в).

Заключение главы

Исследование термодинамических аспектов упругой деформации частично-кристаллического полиэтилена показало, что изменения внутренней энергии в таких системах связаны с несколькими различными процессами: деструкцией нативной ламеллярной структуры, ее перестройкой в фибриллярную структуру, а также деформацией фибрилл. На начальных стадиях растяжения (до $\lambda = 2.5$) в изменении внутренней энергии 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 . Энергетический баланс циклических процессов растяжение-сокращение показывает, что лишь тепловых потерь в петле гистерезиса рассеивается, в то время как значительная часть энергии приходится на изменение внутренней энергии системы. Поэтому 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.

Глава 4. Термодинамика пластической деформации полиэтилена высокой кристалличности

Исследование процессов, происходящих в процессе пластической деформации частично кристаллических полимеров, на протяжении многих лет привлекают внимание исследователей материаловедения не только из-за их академического интереса, но и из-за практической важности в получении высокопрочных волокон и пленок. Механизмы ориентации макромолекул и структурных перестроек, происходящих при одноосном растяжении полимеров, рассматривались в многочисленных работах Куна [151], Зимма [152], Петерлина [153,154] и Серфа [155]. Обширный обзор деформации полимерных монокристаллов, а также подробный расчет вклада различных структурных элементов и дефектов в деформацию частично кристаллических полимеров можно найти в книге Вундерлиха [156].

В процессе формирования фибриллярной структуры некоторые структурные параметры изменяются часто характерным образом, требующим дополнительного исследования. Например, при определенной температуре и скорости вытяжки образцов ПЭВП как продольный размер кристаллитов l_{002} , так и большой период L в ориентированных образцах могут заметно быть выше, чем в исходных изотропных. Этот факт трудно объяснить в рамках простой модели Петерлина; поэтому для объяснения такого увеличения значений l_{002} и L были предложены модели, включающие частичное плавление возникающей кристаллической структуры [157,158]. С термодинамической точки зрения можно предположить, что разрушение исходной перекошенной засчет продольных напряжений структуры происходит, когда ее поверхностная энергия на единицу объема равна поверхностной энергии вновь образованной структуры [157]. Однако расчеты показывают, что увеличения поверхностной энергии кристаллов при их перекосе недостаточно для объяснения плавления исходной структуры при холодном растяжении. Дефицит энергии может быть обеспечен из-за локального перегрева из-за механического трения и переориентации кристаллитов, а также их разрушения. Можно предположить, что растяжение образца создает отрицательное давление на торцевых поверхностях кристаллитов, что приводит к снижению температуры плавления исходной структуры, а при определенных значениях напряжения вызывает частичное плавление материала, который рекристаллизуется впоследствии при более низком перегреве с соответствующим утолщением кристаллитов внутри фибрилл.

Таким образом, очевидно, что определение термодинамических аспектов деформации играет важную роль в определении структурных процессов в шейке частично кристаллических полимеров при растяжении. Например, в работах [159,160] с помощью инфракрасной камеры исследовали тепловые эффекты, возникающие при растяжении образцов полиэтилена с различной кристалличностью на всех стадиях деформации (от упругого отклика до разрушения)

при различных ее скоростях. Оказалось, что на начальном этапе вытяжки образцы поглощают энергию, в то время как температура полимера незначительно снижается (эндотермический эффект). Начало образования шейки приводит к интенсивному тепловыделению и значительному увеличению температуры в области, где шейка прорастает. При удалении фронта шейки материал в ней начинает остывать. В области деформационного упрочнения наблюдается новое повышение температуры. Было обнаружено, что максимальная степень нагрева во время образования шейки зависит от уровня кристалличности полимера, скорости растяжения и скорости фронта роста шейки. Однако представленный авторами подход имеет ряд недостатков, в частности в нем отсутствует достоверная оценка значений тепловых эффектов, а также локального перегрева.

Как было отмечено нами выше, кривые напряжение-деформация кристаллического полимера в значительной степени определяются температурой, при которой проводилось испытание, а также молекулярной массой материала. Действительно, при достаточном повышении температуры любой кристаллический полимер должен плавиться, если только его температура плавления ниже температуры химического разложения. В этом случае полимер переходит в расплав, который обладает либо преимущественно выраженными высокоэластичными, либо вязкими свойствами. Расплав кристаллического полимера, температура которого выше температуры плавления, течет под натяжением, давая высокие значения деформации и низкие значения прочности. Таким образом, изменяя температуру в широком диапазоне, мы можем получить самые разные типы кривых деформации для одного и того же полимера.

В предыдущей главе нами уже были показаны возможности метода деформационной калориметрии при исследовании упругой деформации низкокristаллического ЛПЭНП-918. Ниже будут рассмотрены термодинамические эффекты, сопровождающие структурные перестройки при пластической деформации высококристаллического ПЭВП-964. Как видно из рис. 25 и таблицы 9, и при 20°C и при 70°C деформационные зависимости температуры и теплоты плавления образцов имеют выраженные минимумы в районе степени вытяжки $\lambda = 1.2 \div 3$ из-за протекания сложных процессов перехода из нативной ламеллярной структуры изотропного материала к фибриллярной структуре вытянутых волокон.

Таблица 9.

Деформационные зависимости параметров плавления ориентированных образцов ПЭВП-964 при различных температурах

T	λ	$T_{пл}$	$Q_{пл}$
20°C	1	134	194
	1.4	134	186
	6	137	192
	10	139	207
	20	141	255
70°C	1	134	196
	1.2	132	191
	2	135	173
	6	136	196
	16	138	202
	28	140	224

Таблица 10.

Энергетические эффекты в цикле растяжение-сокращение для изотропных образцов ПЭВП-964 при 70°C (деформационная схема 2)

λ	$\Delta W_{ц}, \text{Дж/г}$	$\Delta Q_c, \text{Дж/г}$	$\Delta U_{ц}, \text{Дж/г}$	$\lambda_{ост}$
1.53	6.2	1.7	7.9	1.20
1.97	8.6	- 5.7	2.9	1.50
2.07	8.7	- 11.0	- 2.3	1.70
3.10	19.5	- 18.7	0.8	2.80
4.20	29.9	- 27.8	2.1	3.90

Как и в случае ориентации ЛПЭНП-918 при 20°C, при циклических деформациях наиболее кристаллических образцов ПЭВП-964 при 70°C только часть энергии, выделяющейся при механическом гистерезисе на первом цикле, рассеивается как тепло (Таблица 10), тогда как значительная ее доля тратится на увеличение внутренней энергии системы. С увеличением деформации этот параметр значительно уменьшается, а непрерывное увеличение механического гистерезиса сопровождается инверсией знака теплового эффекта в диапазоне 50÷100% деформаций с последующим увеличением выделения тепла. По-видимому, тепловые изменения на первых этапах деформации (53%) отражают упругие свойства исходных ламелей, в то время как дальнейшие изменения обусловлены переходом к фибриллярной структуре.

Для более детального изучения эволюции термодинамических параметров в процессе механической ориентации ПЭВП-964 была использована *деформационная схема 4*. Было показано, что первое удлинение (53%) сопровождается сложным эффектом: первоначальное поглощение тепла заменяется тепловыделением. Это указывает на то, что исходная доменная структура ПЭВП-964 имеет достаточную степень непрерывности, и после первоначальной упругой деформации, присущей твердым телам, происходит пластическое растяжение и разрушение кристаллических доменов ПЭ, сопровождающееся образованием шейки и появлением остаточных деформаций. На второй ступени первоначальный эндотермический эффект резко уменьшается – преобладает тепловыделение, отражающее рост шейки и переход к фибриллярной структуре. На последующих этапах шейка также увеличивается из-за прохождения в нее дополнительного материала и его деформации, что вызывает дальнейшее выделение тепла.

Таблица 11.

Энергетические эффекты ступенчатого растяжения изотропных образцов ПЭВП-964 при 70°C (деформационная схема 4)

Номер ступени	$W \cdot 10^{-3}$, Дж	$Q \cdot 10^{-3}$, Дж	$\Delta U \cdot 10^{-3}$, Дж	λ
1	18.0	- 2.2	15.8	1.53
2	26.6	- 12.0	14.6	1.67
3	17.0	- 11.3	5.7	1.53
4	16.2	- 13.9	2.3	1.53
5	17.0	- 13.3	3.7	1.53

Наблюдаемые эффекты хорошо согласуются с полученными истинными кривыми растяжения и результатами рентгеноструктурного анализа, описанными нами выше. Можно сделать вывод, что термомеханическое поведение изучаемых полимерных частично кристаллических материалов определяется на первых этапах разрушением и фрагментацией нативной ламеллярной структуры и, следовательно, зависит от степени ее непрерывности (состояния полимерной сетки зацеплений) и кристалличности материала. Дальнейшее поведение связано с трансформацией ламелей в фибриллярную структуру и деформацией сформированных фибрилл. Наблюдаемые энергетические эффекты представлены в Таблице 11. Можно видеть, что на всех стадиях растяжения количество рассеянного тепла существенно ниже значений механической работы, что указывает на то, что его значительная часть запасается в образце в качестве энергии, необходимой для трансформации структуры.

Можно оценить также энергию, запасенную при пластической деформации перехода от ламеллярной в фибриллярную структуру. Поскольку изменение внутренней энергии на первом этапе отражает наложение двух процессов, для количественной оценки энергии перехода был выбран второй шаг ступенчатого растяжения, при котором процессы, связанные с дальнейшей деформацией фибриллярной структуры, можно считать несущественными. Оценка объема трансформированной части образца ($0.7 \times 2.0 \times 0.18 \text{ мм}^3$) и расчет изменений энергии позволили определить, что энергия, выделяемая на второй ступени (около 40 Дж/г), соответствует разрушению 13% кристаллитов, и хорошо согласуется с уменьшением кристалличности, определяемым методом ДСК.

Заключение главы

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

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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/λ . 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.

Список сокращений и условных обозначений

иПП – изотактический полипропилен.

ЛПЭНП – линейный полиэтилен низкой плотности.

ММ – молекулярная масса.

ПП – полипропилен.

ПТР – показатель текучести расплава.

ПЭ – полиэтилен.

ПЭВП – полиэтилен высокой плотности.

ПЭНП – полиэтилен низкой плотности.

ПЭО – полиэтиленоксид.

ПЭОНП – полиэтилен очень низкой плотности.

ТПЭ-О – термопластичные олефины.

ТЭП – термоэластопласты (термопластичные эластомеры).

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия.

РСА – рентгеноструктурный анализ.

DEMG-модель – модель Дои, Эдвардса, Маруччи, Гризутти.

RHL-модель – модель Реммельгаса, Харрисона, Лиля.

Список иллюстративного материала

Рисунок 1	Классификация процессов сеткообразования	12
Рисунок 2	Типы сополимеров: а –, б – чередующийся сополимер, в- блочный сополимер, г– периодический сополимер, д– привитой сополимер.	16
Рисунок 3	Расположение молекулярных цепей ПЭ в кристаллической ячейке, конформация плоского зигзага.	20
Рисунок 4	Схематическое изображение расположения цепей макромолекул [57]: а) аморфное, б) нематическое, в) смектическое, г) нематически-гексагональное, д) смектически-гексагональное, е) неидеально-регулярное расположение кристаллическое, ж) идеально-кристаллическое.	24
Рисунок 5	Стереоспецифические металлоценовые катализаторы шестого поколения. X – Cl или галоид; R – H или алкил; металл M – обычно Zr, Ti или Hf; пунктирная линия показывает возможное образование мостика.	27
Рисунок 6	Сетка, состоящая из кристаллитов изотактического ПП, которые разделены аморфными областями, состоящими из атактических участков.	28
Рисунок 7	Право- (R) и лево- (L) закрученные участки молекул с указанными возможными направлениями вверх (+) и вниз (–) для каждой спирали.	29
Рисунок 8	Модель упаковки право- и лево- ориентированных цепей в α -фазе иПП, наблюдаемая вдоль оси <i>c</i> .	30
Рисунок 9	Упаковка молекулярных цепей в γ -фазе иПП.	31
Рисунок 10	Упаковка β -фазы иПП, в которой спирали одинаковой ориентации объединены в триплеты.	32
Рисунок 11	Схема деформационно-калориметрического эксперимента – циклическая деформация образцов ПЭВП-964.	39
Рисунок 12	Большеугольные картины рентгеновского рассеяния медленно охлажденных (а) и закаленных (б) образцов иПП с различной степенью изотактичности: M25 (1), M29 (2), M50 (3), M72 (4), M78 (5), M82 (6), M95 (7) и ЦН95 (8). Показаны индексы рефлексов α - и γ -фазы.	62
Рисунок 13	Плотности аморфной (1) и кристаллической (2) фазы для медленно охлажденных (а) и закаленных (б) образцов.	63
Рисунок 14	Инженерные кривые растяжения медленно охлажденных образцов иПП: M25-О (1), M29-О (2), M50-О (3), M78-О (4), M95-О (5), ЦН95-О (6).	64
Рисунок 15	Сопоставление инженерных (черный цвет) кривых и истинных (красный цвет) для образцов M29-О и M72-О.	64
Рисунок 16	Истинные кривые напряжение деформация медленно охлажденных (а) и закаленных (б) образцов M29 (1), M50 (2), M72 (3), M78 (4) и M82 (5).	65

Рисунок 17	Зависимость модуля Юнга иПП от степени кристалличности, рассчитанной из макроскопической плотности.	67
Рисунок 18	Гауссовы зависимости для образцов иПП различной кристалличности: М25-О (а), М50-О (б), М82-О (в), М50-З (г).	68
Рисунок 19	Вклады фиксированных связей и связей проскальзывания в зависимости истинного напряжения от истинной деформации для образцов М25-О и М82-О.	69
Рисунок 20	Картины рентгеновского рассеяния в больших (а) и малых (б) углах для пленок ПЭ-964 (1), ПЭ-949 (2), ПЭ-926 (3) и ПЭ-918 (4).	72
Рисунок 21	Термограммы первого нагрева исходных (1) и ориентированных при 70°C (2) ЛПЭНП-918 (а), ЛПЭНП-926 (б), ПЭВП-949 (в), ПЭВП-964 (г). Кратность вытяжки $\square = 8.5, 8.0, 7.0, 28$ на рисунках а-г соответственно.	73
Рисунок 22	Зависимость температуры плавления (а,б) и теплоты плавления (в,г) от кратности вытяжки для образцов ПЭВП-964 (1), ПЭВП-949 (2), ЛПЭНП-926 (3) и ЛПЭНП-918 (4) ориентированных при 20°C (а,в) и при 70°C (б,г).	74
Рисунок 23	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).	76
Рисунок 24	Двумерные картины рентгеновского рассеяния и кривые механического растяжения образцов ЛПЭНП-918, ориентированных при $T_{\text{выт}} = 70^\circ\text{C}$, 1 – экспериментальная кривая деформации, 2 – истинная (пронумерованы точки, взятые для расчета истинного растяжения и напряжения).	76
Рисунок 25	Двумерные картины рентгеновского рассеяния и кривые механического растяжения образцов ЛПЭНП-926, ориентированных при $T_{\text{выт}} = 20^\circ\text{C}$, 1 – экспериментальная кривая деформации, 2 – истинная (пронумерованы точки, взятые для расчета истинного растяжения и напряжения).	77
Рисунок 26	Двумерные картины рентгеновского рассеяния и кривые механического растяжения образцов ЛПЭНП-926, ориентированных при $T_{\text{выт}} = 20^\circ\text{C}$, 1 – экспериментальная кривая деформации, 2 – истинная (пронумерованы точки, взятые для расчета истинного растяжения и напряжения).	77
Рисунок 27	Двумерные картины рентгеновского рассеяния и кривые механического растяжения образцов ПЭВП-949, ориентированных при $T_{\text{выт}} = 20^\circ\text{C}$, 1 – экспериментальная кривая деформации, 2 – истинная (пронумерованы точки, взятые для расчета истинного растяжения и напряжения).	78
Рисунок 28	Двумерные картины рентгеновского рассеяния и кривые механического растяжения образцов ПЭВП-949, ориентированных при $T_{\text{выт}} = 70^\circ\text{C}$, 1 – экспериментальная кривая деформации, 2 – истинная (пронумерованы точки, взятые для расчета истинного растяжения и напряжения).	78

Рисунок 29	Двумерные картины рентгеновского рассеяния и кривые механического растяжения образцов ПЭВП-964, ориентированных при $T_{\text{выт}} = 20^{\circ}\text{C}$, 1 – экспериментальная кривая деформации, 2 – истинная (пронумерованы точки, взятые для расчета истинного растяжения и напряжения).	79
Рисунок 30	Двумерные картины рентгеновского рассеяния и кривые механического растяжения образцов ПЭВП-964, ориентированных при $T_{\text{выт}} = 70^{\circ}\text{C}$, 1 – экспериментальная кривая деформации, 2 – истинная (пронумерованы точки, взятые для расчета истинного растяжения и напряжения).	79
Рисунок 31	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.	80
Рисунок 32	Экспериментальные кривые напряжение – деформация для образцов ЛПЭНП-918 (а), ЛПЭНП-926 (б), ПЭВП-949 (в) и ПЭВП-964 (г), подвергнутых вытяжке при 20°C (1), 50°C (2) и 70°C (3).	82
Рисунок 33	Плотностные зависимости механических параметров, исследуемых образцов ПЭ при 70°C : напряжение при разрыве (1), деформация при разрыве (2), модуль Юнга (3).	82
Рисунок 34	Истинные кривые нагрузка – удлинение для образцов ЛПЭНП-918 (а), ЛПЭНП-926 (б), ПЭВП-949 (в) и ПЭВП-964 (г), растянутых при 20°C (1) и 70°C (2).	83
Рисунок 35	Графики Ховарда для ориентированных образцов ЛПЭНП-918 (а), ЛПЭНП-926 (б), ПЭВП-949 (в) и ПЭВП-964 (г), растянутых при 20°C (1) и 70°C (2).	84
Рисунок 36	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).	85
Рисунок 37	Применение модели восьмицепочечной модели Арруды и Бойс 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).	88
Рисунок 38	Деформационные зависимости температуры плавления (1, 2) и кристалличности (1', 2') для ЛПЭНП-926 растянутых при 20°C (1, 1') и при 70°C (2, 2').	91
Рисунок 39	Деформационные зависимости работы (1, 1'), теплоты (2, 2') и изменения внутренней энергии (3, 3') при растяжении (1, 2, 3) и последующем сжатии (1', 2', 3') для изотропных образцов ЛПЭНП-918 при 20°C (а) и при 70°C (б).	92
Рисунок 40	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).	93
Рисунок 41	Деформационные зависимости механической работы (1), теплоты (2) и изменения внутренней энергии (3) при растяжении ориентированных образцов ЛПЭНП-918 (а), ЛПЭНП - 926 (б) и ПЭВП - 949 (в).	95

Таблица 1	Структурные и теплофизические характеристики исследованных образцов изотактического полипропилена	35
Таблица 2	Молекулярные характеристики исследованных сополимеров этилена	36
Таблица 3	Параметры механического поведения образцов изотактического полипропилена, полученных по модели Ховарда	69
Таблица 4	Параметры сетки связей в образцах изотактического полипропилена, полученные из модели скользящих узлов сетки зацеплений	70
Таблица 5	Структурные и теплофизические характеристики исследованных сополимеров этилена	73
Таблица 6	Характеристики механического поведения исследованных сополимеров этилена, полученные с использованием различных теоретических моделей	89
Таблица 7	Деформационные зависимости энергетических эффектов и остаточного удлинения изотропных образцов ЛПЭНП-918 при различных температурах (схема деформации 1).	92
Таблица 8	Энергетические эффекты в последовательных циклах растяжение – деформация ориентированных образцов ПЭ при 20°C (деформационная схема 2)	95
Таблица 9	Деформационные зависимости параметров плавления ориентированных образцов ПЭВП-964 при различных температурах	99
Таблица 10	Энергетические эффекты в цикле растяжение-сокращение для изотропных образцов ПЭВП-964 при 70°C (деформационная схема 2)	99
Таблица 11	Энергетические эффекты ступенчатого растяжения изотропных образцов ПЭВП-964 при 70°C (деформационная схема 4)	100

Постраничное расположение формул, уравнений, выражений

(1)	10
(2)	10
(3)	11
(4)	11
(5)	11
(6)	11
(7)	38
(8)	39
(9)	39
(10)	40
(11)	40
(12)	43
(13)	43
(14)	43
(15)	44
(16)	44
(17)	44
(18)	45
(19)	45
(20)	45
(21)	45
(22)	45
(23)	45
(24)	46
(25)	46
(26)	46
(27)	47

(28)	47
(29)	47
(30)	47
(31)	47
(32)	47
(33)	48
(34)	48
(35)	49
(36)	49
(37)	49
(38)	49
(39)	50
(40)	50
(41)	50
(42)	50
(43)	50
(44)	51
(45)	51
(46)	51
(47)	52
(48)	52
(49)	52
(50)	52
(51)	53
(52)	53
(53)	54
(54)	54

(55)	54
(56)	54
(57)	54
(58)	54
(59)	55
(60)	55
(61)	55
(62)	56
(63)	57
(64)	57
(65)	57
(66)	57
(67)	58
(68)	58
(69)	58
(70)	58
(71)	58
(72)	58
(73)	58
(74)	59
(75)	59
(76)	59
(77)	59
(78)	59
(79)	59

Список литературы

- [1] Кулезнев В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева – 2-е изд. – М.: КолоС, 2007. – 367 с.
- [2] 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.
- [3] Rubinstein M. et al. *Polymer physics*. – New York: Oxford university press, 2003. – Т. 23.
- [4] Boyer R.F. The relation of transition temperatures to chemical structure in high polymers // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1963. – Т. 36. – №. 5. – С. 1303-1421.
- [5] Лосев И.П. Химия синтетических полимеров / И.П. Лосев, Е.Б. Тростянская – М.: Химия, 1971. – 617 с.
- [6] Липатов Ю.С. Взаимопроникающие полимерные сетки / Ю.С. Липатов, Л.М. Сергеева – Киев: Наукова Думка, 1979. – 160 с.
- [7] Липатов Ю.С., Прошлякова Н.Ф. Современные представления о гелеобразовании в растворах полимеров и о строении гелей // *Успехи химии*. – 1961. – Т. 30. – №. 4. – С. 517-531.
- [8] Удра С.А. Гелеобразование в полимерных растворах как способ создания надмолекулярной структуры материалов на примере полиакрилонитрила: диссертация кандидата химических наук. Москва, 2007. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
- [9] Gallagher K.P. et al. Miscibility and cocrystallization in homopolymer-segmented block copolymer blends // *Macromolecules*. – 1993. – Т. 26. – №. 4. – С. 588-596.
- [10] Rieger B., Troll C., Preuschen J. Ultrahigh molecular weight polypropene elastomers by high activity “dual-side” hafnocene catalysts // *Macromolecules*. – 2002. – Т. 35. – №. 15. – С. 5742-5743.
- [11] Voegelé J., Troll C., Rieger B. Zirconocene-catalyzed propene-ethene copolymer elastomers: Kinetic investigations at low ethene concentration and characterization of microstructure // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2002. – Т. 203. – №. 13. – С. 1918-1925.
- [12] Schmidt A. et al. NMR investigations of in-situ stretched block copolymers of poly (butylene terephthalate) and poly (tetramethylene oxide) // *Macromolecules*. – 1998. – Т. 31. – №. 5. – С. 1652-1660.
- [13] Brintzinger H.H. et al. Stereospecific olefin polymerization with chiral metallocene catalysts // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1995. – Т. 34. – №. 11. – С. 1143-1170.
- [14] Resconi L. et al. Selectivity in propene polymerization with metallocene catalysts // *Chemical Reviews*. – 2000. – Т. 100. – №. 4. – С. 1253-1346.
- [15] Coates G.W. Precise control of polyolefin stereochemistry using single-site metal catalysts // *Chemical Reviews*. – 2000. – Т. 100. – №. 4. – С. 1223-1252.
- [16] Hoshen J., Kopelman R. Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm // *Physical Review B*. – 1976. – Т. 14. – №. 8. – С. 3438.
- [17] Del Gado E. et al. Slow dynamics in gelation phenomena: From chemical gels to colloidal glasses // *Physical Review E*. – 2004. – Т. 69. – №. 5. – С. 051103.
- [18] Бузмакова М.М. Перколяция вытянутых эллипсоидов вращения в континууме // *Вестник Самарского государственного технического университета. Серия Физико-математические науки*. – 2012. – №. 4 (29).
- [19] Witten Jr T. A., Sander L.M. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon // *Physical review letters*. – 1981. – Т. 47. – №. 19. – С. 1400.

- [20] Ohno K., Kawazoe Y. A modified CCA model describing gelation processes // *Computational and Theoretical Polymer Science*. – 2000. – Т. 10. – №. 3-4. – С. 269-274.
- [21] Herrmann H.J., Landau D.P., Stauffer D. New universality class for kinetic gelation // *Physical Review Letters*. – 1982. – Т. 49. – №. 6. – С. 412.
- [22] Гуль В.Е. Структура и механические свойства полимеров / В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев. М.: Лабиринт, 1994. – 367 с.
- [23] Волькенштейн М.В., Птицын О.Б. Статистическая физика линейной полимерной цепочки // *Успехи физических наук*. – 1953. – Т. 49. – №. 4. – С. 501-568.
- [24] Виноградова С.В. Поликонденсационные процессы и полимеры / С.В. Виноградова, В.А. Васнев. – М.: Наука, 2000. – 373 с.
- [25] Платэ Н.А. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров: теория и эксперимент / Н.А. Платэ, А.Д. Литманович, Я.В. Кудрявцев. – М.: Наука, 2008. – 380с.
- [26] Аскадский А.А. Введение в физико-химию полимеров / А.А. Аскадский, А.Р. Хохлов. – М.: Научный мир, 2009. – 384 с.
- [27] Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1992. – 512 с.
- [28] Кулезнев В.Н.: диссертация кандидата химических наук. Москва, 1959. Московский институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова.
- [29] Krause S. Polymer-polymer miscibility // *Pure and applied chemistry*. – 1986. – Т. 58. – №. 12. – С. 1553-1560.
- [30] Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. – М.: Академия, 2003. – 368 с.
- [31] Fakirov S. (ed.). Handbook of condensation thermoplastic elastomers. – John Wiley & Sons, 2006.
- [32] Холден Д., Термоэластопласты / Д. Холден, Х.Р. Крихельдорф, Р.П. Куирк / Пер. с англ. 3-го издания под ред. Б.Л. Смирнова – СПб.: ЦОП «Профессия». – 2011. – 720 с.
- [33] Крыжановский В.К. и др. Производство изделий из полимерных материалов – СПб.: Профессия, 2008. – 464 с.
- [34] Fox J.J., Martin A.E. Infra-red absorption of the hydroxyl group in relation to inter-and intramolecular hydrogen bonds // *Transactions of the Faraday Society*. – 1940. – Т. 36. – С. 897-911.
- [35] Поляков А.В. Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза / А.В. Поляков, Ф.И. Дунтов, А.Э. Софиев. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
- [36] Natta G. et al. Propylene linear high polymers with syndiotactic structure // *Rend Fis Acc Lincei*. – 1960. – Т. 28. – С. 539.
- [37] Natta G., Pasquon I., Zambelli A. Stereospecific catalysts for the head-to-tail polymerization of propylene to a crystalline syndiotactic polymer // *Journal of the American Chemical Society*. – 1962. – Т. 84. – №. 8. – С. 1488-1490.
- [38] Патент Бельгия №538782, 1954.
- [39] Патент Бельгия №543259, 1954.
- [40] Vasile C. (ed.). Handbook of polyolefins. – Boca Raton: CRC Press, 2000 – 1072 с.
- [41] Pascu M., Practical Guide to Polyethylene / M. Pascu, C. Vasile. – Shawbury, UK: Rapra Technology Limited. – 2005. – 179 с.
- [42] Anderson A.W., Stamatoff G.S. // Патент Канады № 664,211. 1963. Подан 15.02.1957.
- [43] Anderson A.W., Stamatoff G.S. // Патент США № 4,076,698. 1978. Подан 04.01.1957.
- [44] DuPont (Canada) // Патент Великобритании № 1, 209, 825. 1970. Подан 02.02.1968.

- [45] DuPont™ Elvaloy® <https://www.dupont.com/corporate-functions/sustainability/sustainability-commitments/product-stewardship-regulator/articles/reach/e/elvaloy-resin.html> (дата обращения 10.02.2020).
- [46] INFUSE™ Olefin Block Copolymers Product Selection Guide http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_097c/0901b8038097c9cc.pdf?file_path=elastomers/pdfs/noreg/788-08201.pdf&fromPage=GetDoc (дата обращения 06.02.2020).
- [47] Minick J. et al. Crystallization of very low density copolymers of ethylene with α -olefins // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1995. – Т. 58. – №. 8. – С. 1371-1384.
- [48] Bensason S. et al. Classification of homogeneous ethylene-octene copolymers based on comonomer content // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1996. – Т. 34. – №. 7. – С. 1301-1315.
- [49] Бессонова Н.П. и др. Структура и свойства низкокристаллических полиолефинов, модифицированных наноалмазами // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2015. – Т. 57. – №. 6. – С. 544-544.
- [50] Bokobza L. The reinforcement of elastomeric networks by fillers // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2004. – Т. 289. – №. 7. – С. 607-621.
- [51] Bokobza L. Elastomeric composites based on nanospherical particles and carbon nanotubes: A comparative study // *Rubber Chemistry and Technology*. – 2013. – Т. 86. – №. 3. – С. 423-448.
- [52] Casalini R. et al. Nanofiller reinforcement of elastomeric polyurea // *Polymer*. – 2012. – Т. 53. – №. 6. – С. 1282-1287.
- [53] Robertson C.G., Roland C.M. Glass transition and interfacial segmental dynamics in polymer-particle composites // *Rubber Chemistry and Technology*. – 2008. – Т. 81. – №. 3. – С. 506-522.
- [54] Калинин Э.Л. и др. Прогрессивные технологии стабилизации полимерной продукции // *Полимерные материалы*. – 2008. – Т. 7. – С. 3-14.
- [55] Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. – М.: Химия, 1966. – 336 с.
- [56] Solomons T.W.G. *Organic Chemistry* / T. W. G. Solomons. – 5th ed. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1992. – 432 с.
- [57] Ruscher C., Gröbe V., Versäumer H. *Faserforsch. u // Textiltechnik*. – 1961. – Т. 12. – С. 214-222.
- [58] Natta G. et al. Crystalline high polymers of α -olefins // *Journal of the American Chemical Society*. – 1955. – Т. 77. – №. 6. – С. 1708-1710.
- [59] Natta G. Stereospezifische katalysen und isotaktische polymere // *Angewandte Chemie*. – 1956. – Т. 68. – №. 12. – С. 393-403.
- [60] Natta G. Crystalline synthetic high polymers with a sterically regular structure // *Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations*. – Pergamon, 1967. – С. 701-707.
- [61] Амброж Л., Беллуш Д., Дячик И. Полипропилен: учебное пособие / Под ред. В.И. Пилиповского и И.К. Ярцева // Л.: Химия. – 1967. – 316 с.
- [62] Брацыхин Е.А. Технология пластических масс. – 3-е изд., перераб. и доп. / Е.А. Брацыхин, Э.С. Шульгина // Л.: Химия. – 1982.
- [63] Busico V. et al. C2-symmetric ansa-metallocene catalysts for propene polymerization: Stereoselectivity and enantioselectivity // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1998. – Т. 128. – №. 1-3. – С. 53-64.
- [64] Moore E.P. (ed.). *Polypropylene handbook: polymerization, characterization, properties, processing, applications*. – Munich: Hanser, 1996.
- [65] Mallin D.T. et al. rac-[Ethylidene (1- eta. 5-tetramethylcyclopentadienyl)(1- eta. 5-indenyl)] dichlorotitanium and its homopolymerization of propylene to crystalline-amorphous block

- thermoplastic elastomers // *Journal of the American Chemical Society*. – 1990. – T. 112. – №. 5. – C. 2030-2031.
- [66] Coates G.W., Waymouth R.M. Oscillating stereocontrol: a strategy for the synthesis of thermoplastic elastomeric polypropylene // *Science*. – 1995. – T. 267. – №. 5195. – C. 217-219.
- [67] Dietrich U. et al. Control of stereoerror formation with high-activity “dual-side” zirconocene catalysts: a novel strategy to design the properties of thermoplastic elastic polypropenes // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – T. 121. – №. 18. – C. 4348-4355.
- [68] Kukral J. et al. Dual-side ansa-zirconocene dichlorides for high molecular weight isotactic polypropene elastomers // *Organometallics*. – 2000. – T. 19. – №. 19. – C. 3767-3775.
- [69] Cobzaru C. et al. “Dual-side” catalysts for high and ultrahigh molecular weight homopolypropylene elastomers and plastomers // *Coordination chemistry reviews*. – 2006. – T. 250. – №. 1-2. – C. 189-211.
- [70] Schöbel A., Lanzinger D., Rieger B. Polymerization behavior of C 1-symmetric metallocenes (M= Zr, Hf): From ultrahigh molecular weight elastic polypropylene to useful macromonomers // *Organometallics*. – 2013. – T. 32. – №. 2. – C. 427-437.
- [71] Stevens M.P. *Polymer chemistry*. – New York: Oxford univ. press, 1990.
- [72] Bensason S. et al. Deformation of elastomeric ethylene– octene copolymers // *Macromolecules*. – 1997. – T. 30. – №. 8. – C. 2436-2444.
- [73] Tincul I., Smith J., van Zyl P. Multipolymers with Fischer-Tropsch olefins // *Macromolecular Symposia*. – Weinheim : WILEY-VCH Verlag, 2003. – T. 193. – №. 1. – C. 13-28.
- [74] Schöbel A. et al. Ultra-Rigid Metallocenes for Highly Iso-and Regiospecific Polymerization of Propene: The Search for the Perfect Polypropylene Helix // *Chemistry – A European Journal*. – 2012. – T. 18. – №. 14. – C. 4174-4178.
- [75] Machat M.R. et al. Ultrarigid indenyl-based hafnocene complexes for the highly isoselective polymerization of propene: Tunable polymerization performance adopting various sterically demanding 4-aryl substituents // *Organometallics*. – 2016. – T. 36. – №. 2. – C. 399-408.
- [76] Bunn C.W. Molecular structure and rubber-like elasticity II. The stereochemistry of chain polymers // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1942. – T. 180. – №. 980. – C. 67-81.
- [77] Bunn C.W., Garner E.V., Bragg W.L. The crystal structures of two polyamides (‘nylons’) // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1947. – T. 189. – №. 1016. – C. 39-68.
- [78] Wunderlich B. *Crystal Melting, Macromolecular Physics*. – 1980. – T. 3. – C. 61-64.
- [79] Natta G., Corradini P. Structure and properties of isotactic polypropylene // *Il Nuovo Cimento (1955-1965)*. – 1960. – T. 15. – C. 40-51.
- [80] Turner-Jones A. J. M. Aizlewood, and DR Beckett // *Makromol. Chem.* – 1964. – T. 75. – C. 134.
- [81] Селихова В.И. и др. Образование гамма-фазы в ориентированном изотактическом полипропилене различной стереорегулярности // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2015. – Т. 57. – №. 4. – С. 311-322.
- [82] Meille S. V., Brückner S. Non-parallel chains in crystalline γ -isotactic polypropylene // *Nature*. – 1989. – T. 340. – №. 6233. – C. 455.
- [83] Lotz B. et al. Single crystals of γ phase isotactic polypropylene: combined diffraction and morphological support for a structure with non-parallel chains // *Polymer*. – 1991. – T. 32. – №. 16. – C. 2902-2910.

- [84] Keith H. D. et al. Evidence for a second crystal form of polypropylene //Journal of Applied Physics. – 1959. – Т. 30. – №. 10. – С. 1485-1488.
- [85] Miller R. L. On the existence of near-range order in isotactic polypropylenes //Polymer. – 1960. – Т. 1. – С. 135-143.
- [86] O'Kane W. J. et al. Simultaneous SAXS/WAXS and dsc analysis of the melting and recrystallization behaviour of quenched polypropylene //Polymer. – 1994. – Т. 35. – №. 7. – С. 1352-1358.
- [87] Zia Q. et al. Morphology, reorganization and stability of mesomorphic nanocrystals in isotactic polypropylene //Polymer. – 2006. – Т. 47. – №. 24. – С. 8163-8172.
- [88] Auremma F. et al. The oriented γ form of isotactic polypropylene //Macromolecules. – 2001. – Т. 34. – №. 14. – С. 4815-4826.
- [89] Lotz B., Wittmann J. C. The molecular origin of lamellar branching in the α (monoclinic) form of isotactic polypropylene //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1986. – Т. 24. – №. 7. – С. 1541-1558.
- [90] Nadella H. P. et al. Melt spinning of isotactic polypropylene: Structure development and relationship to mechanical properties //Journal of Applied Polymer Science. – 1977. – Т. 21. – №. 11. – С. 3003-3022.
- [91] Andersen P. G., Carr S. H. Formation of bimodal crystal textures in polypropylene //Journal of Materials Science. – 1975. – Т. 10. – №. 5. – С. 870-886.
- [92] Бессонова Н. П. и др. Роль различных узлов сетки зацеплений при деформации сополимеров этилена и нанокомпозитов на их основе //Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2016. – Т. 58. – №. 4. – С. 355-366.
- [93] Чвалун С. Н. и др. Калориметрическое изучение процесса упругого нагружения ориентированных пленок ПЭ с различным строением аморфных областей //Высокомолек. соед. Б. – 1978. – Т. 20. – №. 9. – С. 672.
- [94] Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров //М.: Химия. – 1976. – С. 216.
- [95] Уайт Д. Л., Чой Д. Д. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. – Профессия, 2006. С. 240.
- [96] Godovsky Y. K. Thermodynamic behavior of solid polymers in plastic deformation and cold drawing //Thermophysical properties of polymers. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1992. – С. 211-248.
- [97] Godovsky Y. K., Bessonova N. P. Deformation calorimetry of polyurethane block-copolymers //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1992. – Т. 38. – №. 5. – С. 1233-1241.
- [98] Godovsky Y. K. et al. Stretching calorimetry and X-ray characterization of deformational behavior of new high molecular weight propene-carbon monoxide alternating co-and terpolymers //Macromolecular Chemistry and Physics. – 1999. – Т. 200. – №. 12. – С. 2636-2644.
- [99] Озерин А. Н. и др. Применение метода абсолютной интенсивности малоуглового рассеяния к исследованию структуры аморфных областей / А.Н. Озерин, Ю.А. Зубов, В.И. Селихова., С.Н. Чвалун, Н.Ф. Бакеев //Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1976. – Т. 18. – №. 9. – С. 2434-2442.
- [100] Озерин А. Н. и др. Исследование структуры аморфных областей в ориентированных пленках линейного полиэтилена методом рентгеновской дифракции / А.Н. Озерин, Ю.А. Зубов, С.Н. Чвалун, Н.Ф. Бакеев //Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1977. – Т. 19. – №. 5. – С. 1061-1067.

- [101] Vineyard G. H. Patterson transforms and the interpretation of X-ray scattering from fibers // *Acta Crystallographica*. – 1951. – Т. 4. – №. 3. – С. 281-281.
- [102] Липатова Т. Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. – *Наукова думка*, 1974. – С. 39-49.
- [103] Flory P. J. Constitution of Three-dimensional Polymers and the Theory of Gelation // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1942. – Т. 46. – №. 1. – С. 132-140.
- [104] Stockmayer W. H. Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers // *The Journal of chemical physics*. – 1943. – Т. 11. – №. 2. – С. 45-55.
- [105] Stockmayer W. H. Theory of molecular size distribution and gel formation in branched polymers II. General cross linking // *The Journal of Chemical Physics*. – 1944. – Т. 12. – №. 4. – С. 125-131.
- [106] Flory P. J. Principles of polymer chemistry. Ithaca, New York: Cornell University Press. 1953, – С. 672.
- [107] De Gennes P. G. Quasi-elastic scattering of neutrons by dilute polymer solutions: I. Free-draining limit // *Physics Physique Fizika*. – 1967. – Т. 3. – №. 1. – С. 37.
- [108] de Gennes P. G. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles // *The journal of chemical physics*. – 1971. – Т. 55. – №. 2. – С. 572-579.
- [109] De Gennes P. G. Origin of internal viscosities in dilute polymer solutions // *The Journal of Chemical Physics*. – 1977. – Т. 66. – №. 12. – С. 5825-5826.
- [110] De Gennes P. G., Scaling concepts in polymer physics. – Cornell university press, 1979.
- [111] Doi M., Edwards S. F. Dynamics of concentrated polymer systems. Part 1.—Brownian motion in the equilibrium state // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. – 1978. – Т. 74. – С. 1789-1801.
- [112] Doi M., Edwards S. F. The theory of polymer dynamics. – oxford university press, 1988. – Т. 73.
- [113] Покровский В. Н. Статистическая механика разбавленных суспензий. – *Наука*, 1978.
- [114] Покровский В. Н. Динамика слабо связанных линейных макромолекул // *Успехи физических наук*. – 1992. – Т. 162. – №. 5. – С. 87-121.
- [115] Volkov V. S., Vinogradov G. V. Theory of dilute polymer solutions in viscoelastic fluid with a single relaxation time // *Journal of non-newtonian fluid mechanics*. – 1984. – Т. 15. – №. 1. – С. 29-44.
- [116] Volkov V. S., Vinogradov G. V. Relaxational interactions and viscoelasticity of polymer melts. Part I: model development // *Journal of non-newtonian fluid mechanics*. – 1985. – Т. 18. – №. 2. – С. 163-172.
- [117] Marrucci G. Fast flows of concentrated polymers: predictions of the tube model on chain stretching // *Gazz. Chim. Itali*. – 1988. – Т. 118. – С. 179-185.
- [118] Rimmelpas J., Harrison G., Leal L. G. A differential constitutive equation for entangled polymer solutions // *Journal of non-newtonian fluid mechanics*. – 1999. – Т. 80. – №. 2-3. – С. 115-134.
- [119] Rimmelpas J., Leal L. G. Numerical studies of viscoelastic flows using a model for entangled polymer solutions with a shear stress maximum // *Journal of non-newtonian fluid mechanics*. – 2000. – Т. 90. – №. 2-3. – С. 187-216.
- [120] Flory P. J., Rehner Jr J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity // *The journal of chemical physics*. – 1943. – Т. 11. – №. 11. – С. 512-520.
- [121] Arruda E. M., Boyce M. C. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. – 1993. – Т. 41. – №. 2. – С. 389-412.

- [122] Boyce M. C., Arruda E. M. Constitutive models of rubber elasticity: a review //Rubber chemistry and technology. – 2000. – T. 73. – №. 3. – C. 504-523.
- [123] Cohen A. A Padé approximant to the inverse Langevin function //Rheologica acta. – 1991. – T. 30. – №. 3. – C. 270-273.
- [124] Radhakrishnan S., Saini D. R., Kuber M. V. Effect of Morphology on the dielectric properties of a segmented copolyester //European polymer journal. – 1991. – T. 27. – №. 3. – C. 291-297.
- [125] Kramer E. J., Berger L. L. Fundamental processes of craze growth and fracture //Crazing in Polymers Vol. 2. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1990. – C. 1-68.
- [126] Donald A. M., Kramer E. J. Effect of molecular entanglements on craze microstructure in glassy polymers //Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. – 1982. – T. 20. – №. 5. – C. 899-909.
- [127] McKechnie J. I. et al. Effects of chain configurational properties on the stress-strain behavior of glassy linear polymers //Macromolecules. – 1993. – T. 26. – №. 1. – C. 198-202.
- [128] Haward R. N., Thackray G. The use of a mathematical model to describe isothermal stress-strain curves in glassy thermoplastics //Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1968. – T. 302. – №. 1471. – C. 453-472.
- [129] Boyce M. C., Parks D. M., Argon A. S. Large inelastic deformation of glassy polymers. Part II: numerical simulation of hydrostatic extrusion //Mechanics of Materials. – 1988. – T. 7. – №. 1. – C. 35-47.
- [130] Haward R. N., Young R. J. The Physics of Glassy Polymers, Chapman Hall //United Kingdom. – 1997.
- [131] Mills P. J., Hay J. N., Hayward R. N. The post-yield behaviour of low-density polyethylenes //Journal of materials science. – 1985. – T. 20. – №. 2. – C. 501-507.
- [132] Haward R. N. Strain hardening of thermoplastics //Macromolecules. – 1993. – T. 26. – №. 22. – C. 5860-5869.
- [133] Haward R. N. The application of non-Gaussian chain statistics to ultralow density polyethylenes and other thermoplastic elastomers //Polymer. – 1999. – T. 40. – №. 21. – C. 5821-5832.
- [134] Ball R. C. et al. Elasticity of entangled networks //Polymer. – 1981. – T. 22. – №. 8. – C. 1010-1018.
- [135] Thirion P., Weil T. Assessment of the sliding link model of chain entanglement in polymer networks //Polymer. – 1984. – T. 25. – №. 5. – C. 609-614.
- [136] Edwards S. F., Vilgis T. The effect of entanglements in rubber elasticity //Polymer. – 1986. – T. 27. – №. 4. – C. 483-492.
- [137] Brereton M. G., Klein P. G. Analysis of the rubber elasticity of polyethylene networks based on the slip link model of SF Edwards et al //Polymer. – 1988. – T. 29. – №. 6. – C. 970-974.
- [138] Mooney M. A theory of large elastic deformation //Journal of applied physics. – 1940. – T. 11. – №. 9. – C. 582-592.
- [139] Rivlin R. S. Large elastic deformations of isotropic materials. V. The problem of flexure //Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1949. – T. 195. – №. 1043. – C. 463-473.
- [140] Heinrich G., Straube E., Helmis G. Rubber elasticity of polymer networks: Theories //Polymer physics. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1988. – C. 33-87.
- [141] Pawlak A., Galeski A., Rozanski A. Cavitation during deformation of semicrystalline polymers //Progress in polymer science. – 2014. – T. 39. – №. 5. – C. 921-958.

- [142] 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. – Т. 133. – С. 213-222.
- [143] Константинопольская М. Б. и др. Структура высокоориентированных образцов полиэтилена, полученных одноосным растяжением матов монокристаллов //Высокомолек. соед. Б. – 1985. – Т. 27. – №. 7. – С. 538.
- [144] Peterlin A. Drawing and extrusion of semi-crystalline polymers //Colloid and polymer science. – 1987. – Т. 265. – №. 5. – С. 357-382.
- [145] Vincent P. I. The necking and cold-drawing of rigid plastics //Polymer. – 1960. – Т. 1. – С. 7-19.
- [146] Hobeika S., Men Y., Strobl G. Temperature and strain rate independence of critical strains in polyethylene and poly (ethylene-co-vinyl acetate) //Macromolecules. – 2000. – Т. 33. – №. 5. – С. 1827-1833.
- [147] Мещанкина М.Ю., Чвалун С.Н. Структура и свойства низкокристаллических полиолефинов, модифицированных наноалмазами // Высокомолекулярные соединения, Серия А. 2015. Т. 57. №6. С. 544.
- [148] Seguela R., Rietsch F. Double yield point in polyethylene under tensile loading //Journal of materials science letters. – 1990. – Т. 9. – №. 1. – С. 46-47.
- [149] Seguela R. Critical review of the molecular topology of semicrystalline polymers: The origin and assessment of intercrystalline tie molecules and chain entanglements //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2005. – Т. 43. – №. 14. – С. 1729-1748.
- [150] Chvalun S.N., Odarchenko Ya.I., Meshchankina M.Yu., Shcherbina M.A., Bessonova N.P., Deblieck R.A.C. Looking for the simplicity in polymer networks – Structure changes and comparative analysis of theoretical approaches to deformation of semi-crystalline polymers //Polymer. – 2018. – Т. 157. – С. 67-78.
- [151] Kuhn W., Kuhn H. Rigidity of chain molecules and its determination from viscosity and flow birefringence in dilute solutions //Journal of colloid science. – 1948. – Т. 3. – №. 1. – С. 11-32.
- [152] Zimm B. H. Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss //The journal of chemical physics. – 1956. – Т. 24. – №. 2. – С. 269-278.
- [153] Peterlin A. Crystalline character in polymers //Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. – New York : Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1965. – Т. 9. – №. 1. – С. 61-89.
- [154] Peterlin A., Stuart H. A. Über den Einfluß der Rotationsbehinderung und der Anisotropie des inneren Feldes auf die Polarisation von Flüssigkeiten //Zeitschrift für Physik. – 1939. – Т. 113. – №. 11-12. – С. 663-696.
- [155] Cerf R. A remark on the theory of flow birefringence of solutions of chain molecules //Journal of Polymer Science. – 1956. – Т. 20. – №. 94. – С. 216-218.
- [156] Вундерлих Б. Физика макромолекул, в 3 т. Т. 1. Кристаллическая структура, морфология, дефекты. М: Мир, 1986 – 623 с.
- [157] Ginzburg B. M., Sultanov N., Rashidov D. Investigation of changes in supramolecular organization of oriented films of low-density polyethylene in the process of reorientation //Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. – 1974. – Т. 9. – №. 4. – С. 609-657.
- [158] Френкель С. Я., Баранов В. Г., Волков Т. Г. Деформация полимерных тел, содержащих фибриллярные сферолиты //ФТТ. – 1969. – Т. 11. – №. 5. – С. 1220.

- [159] Guseva M. A. et al. Thermal effects under elastic and plastic deformation of polyethylene //Polymer. – 2015. – T. 56. – C. 416-427.
- [160] Guseva M. A. et al. Relation between thermal effects and structural changes under deformation of thermoplastics //Polymer. – 2018. – T. 144. – C. 18-32.