

УДК 541.64:539.3

**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ УПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ
ОДНООСНООРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА
ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ**

Попов А. А., Карпова С. Г., Заиков Г. Е.

Методом ЭПР-спектроскопии с использованием нитроксильного радикала-зонда изучено изменение сегментальной подвижности макроцепей полиэтилена высокой плотности в аморфной фазе под действием растягивающих нагрузок. В упругой зоне нагружения обнаружена связь между изменениями кинетических параметров радикала-зонда и термодинамических параметров полимерного образца при деформации, которую можно выразить уравнением

$$\Delta\Delta S^\neq = a\Delta S / 1 - \kappa,$$

где $\Delta\Delta S^\neq$ – экспериментально получаемая величина изменения энтропии активации вращательного движения радикала-зонда, ΔS – изменение энтропии полимерного образца, a – коэффициент пропорциональности, κ – доля кристаллической фазы. Показано, что в упругой зоне характер изменения молекулярной подвижности определяется степенью ориентации образца.

Большое число исследований посвящено изучению структуры и свойств аморфной фазы ориентированных кристаллических полимеров и характера изменений, происходящих под действием нагрузки [1, 2]. Этот интерес обусловлен большим влиянием, которое оказывает аморфная фаза на многие свойства полимеров, например деформационные и прочностные. Окисление и деструкция также затрагивают прежде всего аморфную часть.

Изучение структуры проводилось различными методами, и прежде всего рентгеновской дифракцией под большими и малыми углами, ИК-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопией, электронной микроскопией и др.

Выполнен также ряд экспериментальных исследований по термодинамике деформации полимеров калориметрическими методами [3–5]. Однако число термодинамических работ, в которых исследовались аморфно-кристаллические полимеры, невелико. Для полиэтилентерефталата [4] и полиолефинов [5, 6] было обнаружено изменение знака теплового эффекта при упругой деформации изотропных и одноосно ориентированных образцов: в первом случае тепло поглощалось, а во втором – выделялось. На качественном уровне было замечено также влияние степени вытяжки и характера термообработки на величину теплового эффекта, однако количественных закономерностей получено не было.

В данной работе рассмотрен вопрос о влиянии растягивающих деформаций на молекулярную подвижность цепей в аморфной фазе. Несмотря на то, что в этом направлении выполнен ряд работ с применением ЯМР-спектроскопии, где было показано резкое уменьшение подвижности при упругом нагружении [7], этот вопрос нельзя считать достаточно изученным. Действительно, имеются экспериментальные данные, полученные для ориентированного ПП как методом ЯМР- [8], так и ЭПР-спектроскопии [9], свидетельствующие об увеличении кинетической гибкости цепей в упругой области растяжения. Поэтому в задачу работы входило выяснение природы этого явления во взаимосвязи со структурой (различная степень вытяжки полимера $\lambda = l/l_0$).

В работе использовали неигибированные образцы полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) с числом разветвлений менее 0,5 $\text{CH}_3/1000 \text{ C}$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 2$, $\bar{M}_v = 1,4 \cdot 10^5$, а также образцы изотактического ПП с $[\eta]_0 = 2,44 \text{ дL/g}$ в декалине при 135° , $\bar{M}_v = 3 \cdot 10^5$ и степенью кристалличности $\kappa = 0,64$.

Сегментальную подвижность макроцепей исследовали с помощью стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила методом ЭПР-спектроскопии [10, 11]. Радикал-зонд вводился в пленки из паров до концентрации $\sim 10^{-3}$ моль/л.

Время корреляции регистрировали в трех различных режимах растяжения полимерных пленок: 1) в режиме ползучести (образец выдерживали при постоянном напряжении ($\sigma=\text{const}$) длительное время, в течение которого фиксировали деформацию ε пленки); 2) в отличие от предыдущего режима величина приложенного напряжения ступенчато увеличивалась вплоть до разрыва образца; 3) образец растягивали на определенную величину, которая сохранялась постоянной во время регистрации ЭПР-спектра ($\varepsilon=\text{const}$). Независимо от способа деформирования наблюдается идентичная зависимость τ от ε (рис. 1).

Полимерные образцы длиной 10^{-1} , шириной $(5-7) \cdot 10^{-3}$ и толщиной $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ м помещали в ЭПР-спектрометр и нагружали (в режиме постоянного напряжения σ)

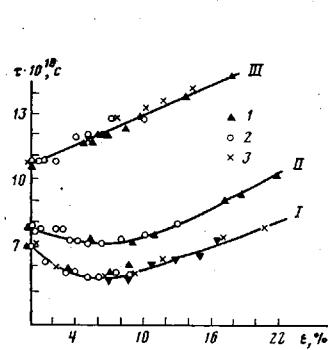
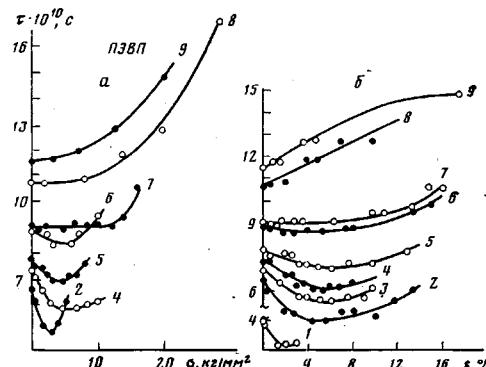


Рис. 1



Основная разница в характере кривых обнаруживается на начальном этапе нагружения (область упругой обратимой деформации). В этой области наблюдается рост сегментальной подвижности у изотропных и слабоориентированных образцов (до $\lambda=8,2$) и падение — у более ориентированных пленок (свыше $\lambda=8,2$). Переход происходит не скачком, а постепенно с ростом вытяжки, что видно из изменения тангенса угла наклона касательной (рис. 3, a), проведенной из начальной точки кривой рис. 2, б. Значение $\operatorname{tg} \alpha$ зависит от λ : будучи сначала отрицательным, затем проходя через 0 при $\lambda=8,2$, оно переходит в область положительных величин. Для изотропного образца имеющиеся данные не позволяют с достаточной точностью рассчитать $\operatorname{tg} \alpha$, хотя, несомненно, эта величина находится в области отрицательных значений.

При более высоких σ за пределами упругой деформации ($\varepsilon>7\%$) для всех образцов значение τ растет. Поэтому образцы с $\lambda<8,2$ имеют кривые

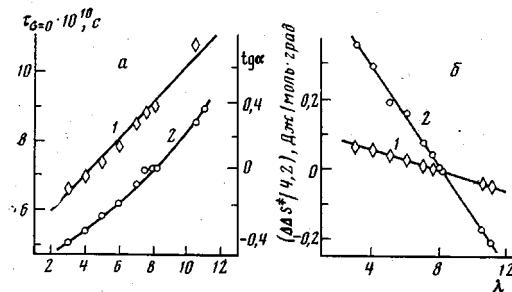


Рис. 3

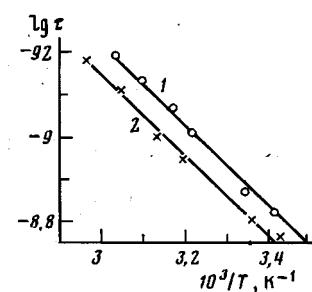


Рис. 4

Рис. 3. Влияние степени вытяжки ПЭВП на начальное значение времени корреляции радикала-зонда $\tau_{0=0}$ (1) и тангенса начального угла наклона зависимости $\tau=f(\varepsilon)$ рис. 2, б (2) (а), а также на изменение энтропии активации вращательной подвижности радикала-зонда $\Delta\Delta S^\#$ при 1 (1) и 5%-ной (2) деформации полимерных пленок (б)

Рис. 4. Температурная зависимость времени корреляции радикала-зонда в образце ПП с $\lambda=6$, находящемся в деформированном ($\varepsilon \approx 11\%$) (1) и исходном ($\varepsilon=0$) (2) состояниях

с минимумом. Минимум на кривых $\tau=f(\varepsilon)$ независимо от степени вытяжки наблюдается при $\varepsilon=6 \pm 1\%$, а на кривых $\tau=f(\sigma)$ линейно смещается в сторону больших σ при увеличении λ . Сходные зависимости были получены ранее и для ПП [9]. Основное различие состоит в том, что положение минимума достигается при заметно больших деформациях ПП ($\varepsilon=-11 \pm 2\%$), и $\operatorname{tg} \alpha$ проходит через 0 при $\lambda \approx 13, 19^\circ$.

Так как линейная зависимость σ от ε в условиях проведения опытов наблюдалась до $\varepsilon \approx 7\%$, мы не будем в данной работе подробно останавливаться на результатах, полученных при более высоких деформациях. Отметим лишь, что в этом случае значительный вклад в снижение кинетической гибкости макромолекул (так называемое «механическое стеклование») могут вносить конформационные гош-транс-переходы [2] и дополнительная ориентация образцов.

Для количественного сравнения изменений параметра τ у образцов с разной λ исходные точки всех кривых были сведены в одну — $\tau_{\text{исх}}=13,5 \cdot 10^{-10}$ с (образец со степенью вытяжки $\lambda=8,2$, при которой происходит инверсия $\operatorname{tg} \alpha$). В этом случае экспериментальные результаты спроямляются в координатах $\ln \tau/\tau_{\text{исх}} - \lambda$, где τ — время корреляции при определенной деформации ε : $\tau=\tau_{\text{исх}}+\operatorname{tg} \alpha \varepsilon$. Исходя из термодинамического выражения теории переходного состояния можно записать

$$\ln \tau/\tau_{\text{исх}} = \Delta\Delta G^\#/RT,$$

где $\Delta\Delta G^\# = \Delta G^\# - \Delta G_{\text{исх}}^\#$ — разница свободных энергий активации вращения зонда в нагруженном и ненагруженном состояниях при постоянном давлении. Следовательно, в изотермических условиях абсолютная величина $\Delta\Delta G^\#$ будет определяться произведением двух величин $\operatorname{tg} \alpha$ и ε ,

а знак — знаком $\operatorname{tg} \alpha$. Так как $\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$, где ΔH^{\ddagger} и ΔS^{\ddagger} — энталпия и энтропия активации вращения зонда, можно ставить вопрос о вкладе $\Delta\Delta H^{\ddagger}$ и $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ в $\Delta\Delta G^{\ddagger}$. С этой целью проводили опыты с нагруженными и ненагруженными образцами для получения температурной зависимости. Чтобы достичь больших нагрузок, в опытах использовали ПП, для которого в точке минимума ($\epsilon \approx 11\%$) при той же температуре и степени ориентации удается получить почти в 3 раза большие напряжения по сравнению с ПЭ. На рис. 4 приведена зависимость $\lg \tau$ от обратной температуры. В обоих случаях наклон прямых одинаковый. Это указывает на неизменность (в пределах ошибки опыта ± 2 кДж/моль) величины ΔH^{\ddagger} . Поэтому основную роль играет, видимо, энтропия.

Несмотря на то что применяемый в данной работе метод позволяет определять кинетические параметры вращательной подвижности радикала-зонда, они находятся в неразрывной связи с термодинамическим состоянием полимерной матрицы. С этих позиций рассмотрим те изменения, которые происходят с полимерным образцом при упругой деформации, используя экспериментальные термодинамические данные и соотношения, имеющиеся в литературе [4, 5, 17–20].

Исходя из законов термодинамики, затраченная работа идет на изменение внутренней энергии образца ΔU и тепловыделение Q : $A = \Delta U - Q$. Отметим, что здесь и далее приводятся удельные объемные термодинамические величины. При постоянстве температуры и объема системы V_0 работа связана с деформацией параболической зависимостью

$$A = E\epsilon^2/2, \quad (1)$$

где E — модуль упругости, а тепло линейно зависит от деформации и для обратимого процесса может быть выражено

$$Q = T\Delta S = \alpha_v T E \epsilon, \quad (2)$$

где α_v — термический коэффициент линейного расширения. Отсюда изменение внутренней энергии при $T, V_0 = \text{const}$ может быть записано

$$\Delta U_{t,v} = \frac{1}{2} E \epsilon^2 + \alpha_v T E \epsilon \quad (3)$$

Первое слагаемое представляет собой изменение потенциальной, а второе — кинетической (энтропийной) частей внутренней энергии образца. Так как знак и абсолютная величина α_v зависит от степени вытяжки, тепло может выделяться ($Q < 0$) или поглощаться ($Q > 0$), что и наблюдается экспериментально [4, 5]. Хотя выражение (1) справедливо лишь при малых деформациях, так как оно получено из допущения независимости α_v, E и исходного объема образца от нагрузки и температуры, тем не менее позволяет правильно предсказывать энергетическое поведение реальных полимерных систем, которые, как правило, деформируются с изменением объема. Обычно это изменение описывают коэффициентом Пуассона $\mu = -\epsilon_{\perp}/\epsilon$ (ϵ_{\perp} — относительная деформация поперечного сжатия), отражающим обратимое изменение плотности упаковки при растяжении.

В работе [18] было выведено выражение для изменения внутренней энергии образцов, обратимо растягиваемых внешней силой при условии $T, p = \text{const}$

$$\Delta U_{t,p} = \frac{1}{2} D \epsilon^2 + k \epsilon, \quad (4)$$

в которой

$$D = E + (1 - 2\mu)^2 \frac{1}{\beta} - T(\partial E / \partial T)_{v,p} \quad (5)$$

$$k = (1 - 2\mu) \left(\frac{\alpha_v}{\beta} T - p_c \right), \quad (6)$$

где α_v — термический коэффициент объемного расширения, β — изотермический коэффициент сжимаемости, p_c — давление внешней среды.

Учитывая в уравнении (4) все слагаемые кинетического происхождения и то, что для невысоких давлений, не превышающих в значительной степени атмосферное, выполняется неравенство $\frac{\alpha_v}{\beta} T \gg p_c$, коэффициент α_i можно записать

$$\alpha_i = (1-2\mu) \frac{\alpha_v}{\beta} \frac{1}{E} - \frac{1}{2} \varepsilon \left(\frac{\partial \ln E}{\partial T} \right)_{\varepsilon, v} \quad (7)$$

Для многих полимеров величина $(\partial \ln E / \partial T)_{\varepsilon, v}$ невелика [19], и вкладом второго члена в выражение (7) можно с достаточной точностью пренебречь. Тогда изменение энтропии при $T, p=\text{const}$ выразится

$$\Delta S = (1-2\mu) \frac{\alpha_v}{\beta} \varepsilon \quad (8)$$

или с учетом уравнения

$$\Delta V/V_0 = (1-2\mu) \varepsilon \quad (20) \quad (9)$$

будет иметь вид

$$\Delta S = \frac{\Delta V}{V_0} \cdot \frac{\alpha_v}{\beta} \quad (10)$$

Из уравнения (8), а также из аналогичного ему выражения (10) отчетливо видна взаимосвязь ΔS с изменением объема. Если при упругом деформировании при $T, p=\text{const}$ будет происходить увеличение объема образца, то это должно сопровождаться ростом энтропии наряду с поглощением тепла и наоборот. Действительно, при растяжении ПЭВП, ПЭНП, ПП, поликаапролактама и ПЭТФ было обнаружено разрыхление структуры и увеличение объема [6, 21, 22] ($\mu < 0.5; \Delta V > 0$) изотропных и слабоориентированных пленок, у которых $\alpha_i > 0$. При этом, как показано в работах [4, 5], происходит поглощение тепла образцом. Аналогичное воздействие на высокоориентированные образцы с высокой анизотропией ($\alpha_i < 0$) приводит к противоположным эффектам: уменьшению объема, повышению плотности аморфной фазы ($\mu > 0.5; \Delta V < 0$), что сопровождается выделением тепла. Следовательно, в области упругой деформации степень ориентации полимера является важной характеристикой, которая качественно и количественно определяет структурные и энергетические процессы, протекающие при нагружении образца.

С этих позиций можно трактовать наблюдаемое в данной работе влияние степени вытяжки ПЭВП на характер зависимости времени корреляции радикала-зонда от деформации (рис. 2). Как разрыхление и увеличение объема аморфной фазы полимера по мере роста λ сменяется уплотнением, так и снижение времени корреляции в области упругой деформации постепенно переходит в рост τ , что отчетливо отражается на зависимости $\operatorname{tg} \alpha - \lambda$ (рис. 3, а).

Помимо качественных аналогий существует, несомненно, и количественная взаимосвязь таких параметров, как $\operatorname{tg} \alpha$ с одной стороны и α_i и μ — с другой, а также $\Delta \Delta S^*$ и ΔS . Однако установить ее в настоящий момент не представляется возможным из-за недостаточного количества экспериментальных калориметрических данных, полученных для образцов с систематическим изменением степени ориентации. Можно попытаться провести лишь оценочное сопоставление экспериментальных данных, полученных для предельно ориентированного ПЭВП в настоящей работе и работе [5]. Величина $\Delta \Delta S^*$, рассчитанная из изменения величины τ при растяжении образца ПЭВП на 5%, составляет $-0.88 \text{ Дж}/\text{моль}\cdot\text{град}$ в расчете на 1 моль радикала-зонда. В то же время значение ΔS , вычисленное из тепловыделения при растяжении пленки ПЭВП также на 5% [5], составляет $-0.34 \text{ Дж}/\text{моль}\cdot\text{град}$ в расчете на 1 этиленовое мономерное звено. Видно, что обе величины имеют один и тот же знак и практически один порядок. Сравнение же на количественном уровне можно проводить лишь для одного и того же полимерного образца со

строго определенными молекулярными и надмолекулярными параметрами. Так как за тепловыделение ответственна аморфная фаза, величину ΔS следует отнести к ее доле, т. е. к $1-\alpha$. Кроме того, необходимо учитывать величину сегмента с определенным количеством мономерных звеньев n , к подвижности которого чувствителен радикал-зонд. Тогда можно записать

$$\frac{\Delta\Delta S^*}{n} = k' \frac{\Delta S}{(1-\alpha)}$$

или

$$\Delta\Delta S^* = a\Delta S/(1-\alpha),$$

где k' — коэффициент пропорциональности, $a=k'n$.

Коэффициент a мог бы быть рассчитан из сопоставления полученных в данной работе кинетических результатов с результатами калориметрических исследований аналогичных образцов с учетом их степени кристалличности. Это позволило бы с помощью используемой методики определять такие параметры ориентированных полимеров, как α и μ .

Но и без такой предварительной градуировки данным методом для определенной температуры можно определить точку инверсии λ_{inv} , при которой $\lambda_i=0$ и $\mu=0,5$. В упругой зоне деформации (когда сохраняется линейная зависимость ϵ от σ) $\tau=f(\sigma)=f(E\epsilon)$. При дальнейшем растяжении (вне упругой зоны) было установлено, что независимо от режима нагружения образца с определенной λ в изотермических условиях время корреляции зависит лишь от величины деформации, т. е. $\tau=f(\epsilon)$. Действительно, в режиме $\epsilon=\text{const}$ сразу же после достижения определенной ϵ происходит заметное падение напряжения во времени, тогда как в режиме ползучести различная деформация достигается при одном и том же значении σ .

На это же указывает сравнение данных, полученных для образцов разной степени ориентации (рис. 2). Различному положению минимума на кривых $\tau=f(\sigma)$ соответствует одно и то же значение деформации $\epsilon \approx \approx 6\%$. Аналогичная картина наблюдалась и для полипропиленовых образцов [9].

Таким образом, в работе установлена взаимосвязь между изменениями кинетических параметров радикала-зонда и термодинамических параметров полимерного образца при деформации. Показано, что в упругой зоне нагружения характер изменения молекулярной подвижности определяется степенью анизотропии образца.

ЛИТЕРАТУРА

- Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
- Марихин В. А., Мясникова Л. П. Структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
- Müller F. H., Horst F. Pure and Appl. Chem., 1970, 23, № 2–3, 201.
- Morbitzer L., Hentze G., Bonart K. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1967, № 3–4, с. 137, 216.
- Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л., Папков В. С., Дикарева Т. А. Механика полимеров, 1970, № 5, с. 785.
- Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров, М.: Химия, 1976.
- Журков С. Н., Егоров Е. А. Докл. АН СССР, 1963, 152, № 5, с. 1155.
- Егоров Е. А., Жиженко В. В. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 5, с. 357.
- Попов А. А., Карпова С. Г., Подкопаева Е. В., Коварский А. Л., Неверов А. И., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 52, № 4, с. 868.
- Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
- Бучаченко А. Л., Коварский А. Л., Вассерман А. М. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973.
- Томашевский Э. Е., Слуцкер А. И. Заводск. лаб., 1963, т. 29, № 9, с. 994.
- Журков С. Н., Левин Б. Я., Савицкий А. В. Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 1, с. 132.
- Стрюков В. Б., Розанцев Э. Г., Кашлинский А. И., Мальцева Н. Г., Тибанов И. Ф. Докл. АН СССР, 1970, т. 190, № 4, с. 895.
- Рапопорт Н. Я., Берулава С. И., Коварский А. Л., Мусаэлян И. Н., Ершов Ю. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2521.
- Olf H. G., Peterlin A. J. Polymer. Sci. A-2, 1971, v. 9, № 8, p. 1449.

17. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
18. Павлинов Л. И. В кн.: Свойства веществ и строение молекул. Калинин, 1977, с. 72.
19. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.
20. Сычев В. В. Сложные термодинамические системы. М.: Энергия, 1970.
21. Садыков Ф. Х. Химич. волокна, 1971, № 2, с. 45.
22. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29.VI.1981

ON FEATURES OF ELASTIC DEFORMATION OF UNIAXIALLY
ORIENTED HIGH DENSITY POLYETHYLENE

Popov A. A., Karpova S. G., Zaikov G. Ye.

Summary

The change of segmental mobility of HDPE macrochains in amorphous phase under the action of stretching loading has been studied by ESR-spectroscopy method using nitroxyl radical-probe. In the elastic zone of loading the relation between changes of kinetic parameters of the radical-probe and thermodynamic parameters of the polymer under deformation was found to be expressed by the equation: $\Delta\Delta S^* = a\Delta S / 1 - \alpha$, where $\Delta\Delta S^*$ is the experimental value of the change of the entropy of activation of rotational motion of radical-probe, ΔS is the change of the entropy of polymer sample, a is the coefficient, α is the fraction of crystalline phase. The character of the change of molecular mobility in the elastic zone was shown to depend on the degree of orientation of the sample.