

УДК 541.64:539(199+3)

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИОЛЕФИНАХ

Крисюк Б. Э., Попов А. А., Де Кандиа Ф., Витториа В.,
Руссо Р.

Изучена температурная зависимость статического модуля упругости и времени корреляции вращения 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида при $210 < T < 370$ К для ориентированных пленок изотактического полипропилена, полизтилена низкой и высокой плотности. Показана симбатность изменения модуля упругости и времени корреляции вращения при нагревании и при ориентации полимера, что свидетельствует о существенной роли наиболее дефектной части аморфной фазы, где локализуются зонды. Оценена доля держащих цепей, которая не превышает 7%.

Ориентированные кристаллические полимеры имеют фибрillярную структуру [1]. Низший элемент этой структуры — микрофибрилла — состоит из практически полностью ориентированных кристаллических блоков (кристаллитов), разделенных аморфными прослойками. Соединяются кристаллиты между собой держащими цепями, ответственными за аксиальную прочность микрофибриллы. Отдельные микрофибриллы соединены межмолекулярными силами и межмикрофибрillярными держащими цепями. Для всех типов держащих цепей характерны порядок и высокая плотность упаковки, что позволяет им выдерживать обработку концентрированной азотной кислотой [2], как и молекулам в кристалликах. Держащие цепи практически полностью выпрямлены и ориентированы вдоль оси вытяжки материала [3, 4]. Но кинетическая гибкость цепей зависит от их конформации [5–7]. Выпрямленные цепи имеют обедненный конформационный набор и меньше степеней свободы, чем свернутые. Это приводит к тому, что в полимере, содержащем выпрямленные цепи, меньше интенсивность сегментальных движений, обнаруживаемых методом ЯМР [7, 8]. Следовательно, между механическими свойствами ориентированного кристаллического полимера и динамикой молекулярных движений в нем должна существовать определенная связь. Однако работ, посвященных прямому выявлению такой связи, крайне мало. Отметим среди них работы [9, 10], где сопоставлены температурные зависимости разрывного напряжения и разрывной деформации с характеристиками молекулярной подвижности, полученными методами ЯМР и фотoluminesценции. В работе [11] установлена связь между величиной модуля упругости и диффузионно-сорбционными характеристиками ПЭ. Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению связи механических свойств и динамики молекулярных движений в твердых полимерах.

В работе исследовали образцы изотактического ПП, ПЭНП и ПЭВП производства «Rubber and Plastic Research Association of Great Britain». Изотропные пленки полимера толщиной 0,4 мм готовили прессованием расплава с последующей закалкой в воде при 273 К. Ориентацию осуществляли в температурной камере разрывной машины «Instron». Кратность вытяжки λ определяли с помощью нанесенных на полимер меток. Исходная длина образца 15 мм (для ПЭВП 10 мм). Перед изъятием ориентированного образца из термокамеры его медленно охлаждали до комнатной температуры потоком воздуха. Значения ММ полимеров и условия приготовления образцов приведены в табл. 1.

Статический модуль упругости E измеряли с помощью прибора «Daventest Test-tometric Dynatometer» с термостатируемой ячейкой, где образец подвергали кратковременной деформации на 1,0–1,5% и усилие фиксировали тензодатчиком.

Молекулярную подвижность характеризовали временем корреляции вращения τ_c нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида ($>\text{N}^{\bullet}\text{O}$), который зводили в ориентированные пленки полимеров из паров при 298 К. Использованный радикал имеет форму, близкую к сферической, и, как показали специальные эксперименты (регистрация спектров при различном положении образца относительно магнитного поля), не ориентируется в ориентированном полимере. Это позволило использовать стандартные методы вычисления τ_c из спектров $>\text{N}^{\bullet}\text{O}$ [12]. ЭПР-спектры регистрировали с помощью радиоспектрометра РЭ-1306 трехсанитметрового диапазона. Равновесную концентрацию $>\text{N}^{\bullet}\text{O}$, сорбированного полимером, измеряли методом ЭПР двойным интегрированием спектров, зарегистрированных при 77 К ($\tau_c \rightarrow \infty$). Равновесной считали концентрацию $>\text{N}^{\bullet}\text{O}$ в тех случаях, когда ее величина не зависела от времени введения. Использовали эталоны: Mn^{2+} в MgO и раствор $>\text{N}^{\bullet}\text{O}$ в смеси спирта и эфира 1:1.

Степень кристалличности χ определяли методом ДСК по интенсивности тепловыделения при плавлении кристаллитов. Регистрировали тепловыделение на калориметре ДСМ-2М при скорости прогревания 16 град/мин. Калибровку проводили по эталону индия.

На рис. 1 представлены температурные зависимости $\lg E$ и $\lg \tau_c$ для исследованных образцов. Во всех случаях с ростом ориентации E увеличивается, а τ_c падает. Температурные зависимости E и τ_c похожи: при низких температурах зависимость от T слабая, при высоких — более сильная. С ростом T значения E и τ_c уменьшаются. На рис. 2 приведены зависимости $\lg \tau_c$ от T^{-1} для ориентированного и неориентированного образцов ПП. Аналогичные кривые получены и для остальных образцов ПП, ПЭНП и ПЭВП. Все они имеют два прямолинейных участка, где $\lg \tau_c \sim \sim E_r / RT$, что согласуется с данными работы [13]. Значения энергии активации E_r и предэкспоненциального множителя τ_0 приведены для обоих участков в табл. 2. Видно, что при низких температурах τ_c слабо зависит от λ . Изменения E_r находятся в пределах 2 кДж/моль. При $T=T_a$ (метод определения значения T_a очевиден из рис. 2) наблюдается переход в высокотемпературную область, сопровождаемый резким увеличением энергии активации и уменьшением предэкспонента. В этом температурном диапазоне величина E , сильно зависит от ориентации полимера (табл. 2), что соответствует полученным ранее результатам [15, 16]. Например, в ПП при $\lambda=1$ $E_r=55$ кДж/моль, а при $\lambda=10$ $E_r=38$ кДж/моль (рис. 2), а значение предэкспонента τ_0 увеличивается с ростом λ в ПП на несколько порядков. Наименее существенные изменения параметров движения зонда происходят при вытяжке ПЭНП. Значение T_a — точки перегиба зависимостей $\lg \tau_c$ от T^{-1} — также изменяется с ростом λ . Для ПЭВП и ПП величина T_a возрастает с увеличением λ на 10–15 К, а для ориентированного ПЭНП T_a от λ практически не зависит и лишь незначительно превышает T_a для изотропного образца.

Весьма похожие закономерности наблюдаются и в температурных зависимостях E . Здесь, на наш взгляд, не имеет смысла определять некую эффективную энергию активации, поскольку эта величина не имеет физического смысла. Поэтому рассмотрим лишь данные, приведенные на рис. 1. Для модуля упругости область перехода от низко- к высокотемпературному диапазону составляет несколько десятков градусов и точка перегиба T_a^* определяется менее точно. Отметим, что и в этом случае при ориентации наблюдается сдвиг T_a^* для ПП и ПЭВП в область более высоких температур на 20–40 К, а для ПЭНП заметных изменений T_a^* при вытяжке не происходит (табл. 2). Несколько необычно выглядит зависимость E от T для ПП с $\lambda=11$. При низких и высоких температурах модуль этого образца ниже, чем у менее ориентированных, а в области T_a^* —

Таблица 1

Молекулярные характеристики полимеров и условия приготовления образцов

Полимер	$M_w \cdot 10^3$	$M_n \cdot 10^3$	Температура прессования, К	Температура вытяжки, К	Скорость вытяжки, мм/мин
ПЭНП	215	24	413	295	10
ПЭВП	92	8	445	333	10
ПП	307	15	470	353	10

выше. По-видимому, это связано с высокой дефектностью данного образца. При таких λ в ПП образуются трещины серебра, образец становится матовым. Это приводит к уменьшению степени кристалличности (табл. 2) и к росту равновесной растворимости $>N^{\circ}O$ (рис. 3), что не характерно для остальных образцов. Подвижность $>N^{\circ}O$ в этом образце выше, чем при $\lambda < 11$. Кроме этого небольшого расхождения, между молекулярной подвижностью и модулем ориентированных полиолефинов наблюдается хорошая качественная корреляция.

Согласно фибрillярной модели строения ориентированного полимера [3, 4], аксиальный модуль образца пропорционален объемной доле держащих цепей. Последние образуют кристаллоподобные мостики между кристаллитами и упакованы достаточно плотно. Зонды в такие области проникать не могут, а сорбируются в основном в наиболее рыхлой части аморфного материала. В ориентированном ПП доступная для зонда фаза составляет около половины аморфной фазы [17]. Поэтому изменения τ_c характеризуют изменения жесткости чисто аморфного компонента без держащих цепей и не обязательно должны коррелировать с изменениями механических свойств образца. Однако такая корреляция существует. Это свидетельствует о том, что представление аморфной фазы в виде двух компонент (фракции держащих цепей и аморфной матрицы) несправедливо. Аморфная фаза более однородна, и даже наиболее дефектная ее часть вносит свой вклад в модуль всего образца. Свойства этой дефектной части (будем называть ее аморфной матрицей) значительно изменяются при ориентации полимера. На рис. 3 приведены данные о зависимости величины равновесной растворимости $>N^{\circ}O_{\alpha}$ от величины λ . Значение α для ПЭНП при вытяжке изменяется в ~2, для ПП в 13, а для ПЭВП в 280 раз. Такие изменения нельзя объяснить только тем, что при ориентации появляются плотно упакованные области держащих цепей. Изменяется и аморфная матрица. Говорить о двух компонентах аморфной фазы можно лишь с определенными оговорками. Скорее всего имеет место некоторое распределение аморфного материала по плотности, которое при ориентации изменяется.

Наиболее четкая корреляция между E и τ_c проявляется в случае ПЭНП (рис. 1, в). Значение E и τ_c при изменении T от 210 до 350 К уменьшаются в ~50 раз. Для образцов различной λ при средних температурах E изменяется в 2–2,5 раза, а τ_c в 1,7–2 раза, т. е. масштаб изменения E и

Таблица 2

Характеристики движения зонда и механических свойств исследованных полимеров

Поли- мер	λ	$\alpha, \%$	T_{Π}		$\tau_c \cdot 10^{11},$ $E \frac{+2}{-2},$ кДж/ моль	$\tau_0 \cdot 10^{15},$ c	$E_T \frac{+2}{-2},$ кДж/ моль	$\tau_c \cdot 10^9,$ с	E	E_a	$b, \%$	
			для E	для τ_c								
			при $T < T_{\Pi}$	при $T > T_{\Pi}$								
ПЭВП	1	53	267	297	0,704	11,8	22,3	43	4,5	0,80	0,255	0
	6	60	272	300	1,48	10,7	172	39	6,8	2,7	0,385	0,29
	9	62,9	275	304	2,06	10,3	774	36	9,7	4,8	0,550	0,52
	12	75,6	273	303	2,34	10,2	1820	34	11,8	11	0,623	0,90
	15	74,8	285	307	2,55	10,1	3180	33	12,5	17	0,708	1,59
	18	63,8	298	311	3,04	9,8	8150	31	13,8	25	0,782	3,71
ПЭНП	1	43,5 [14]	222	275	3,93	9,0	5,55	45	3,1	0,45	0,053	0
	4	49,2 [14]	227	280	5,53	8,5	19,5	43	4,8	0,18	0,081	0,004
	5	50,5 [14]	227	279	7,41	8,0	32,1	42	5,2	0,31	0,088	0,03
	6	51,4 [14]	227	279	8,66	7,8	76,1	40	5,9	0,35	0,100	0,03
	1	57	265	279	10,0	7,5	0,468	55	12,2	0,79	0,236	0
	6	61	280	301	10,7	7,5	15,6	47	15,0	4,2	0,290	3,46
ПП	8	71	290	302	11,1	7,5	58,1	44	16,2	6,8	0,313	4,56
	9	—	—	303	14,7	7,0	207	41	17,5	—	0,339	—
	10	69	295	303	14,9	7,0	651	38	18,6	7,0	0,348	5,00
	11	65	317	305	15,1	7,0	1610	36	19,0	8,4	0,368	7,17

Примечание. Параметры τ_c , E , E_a и b определены при температуре 303 К.

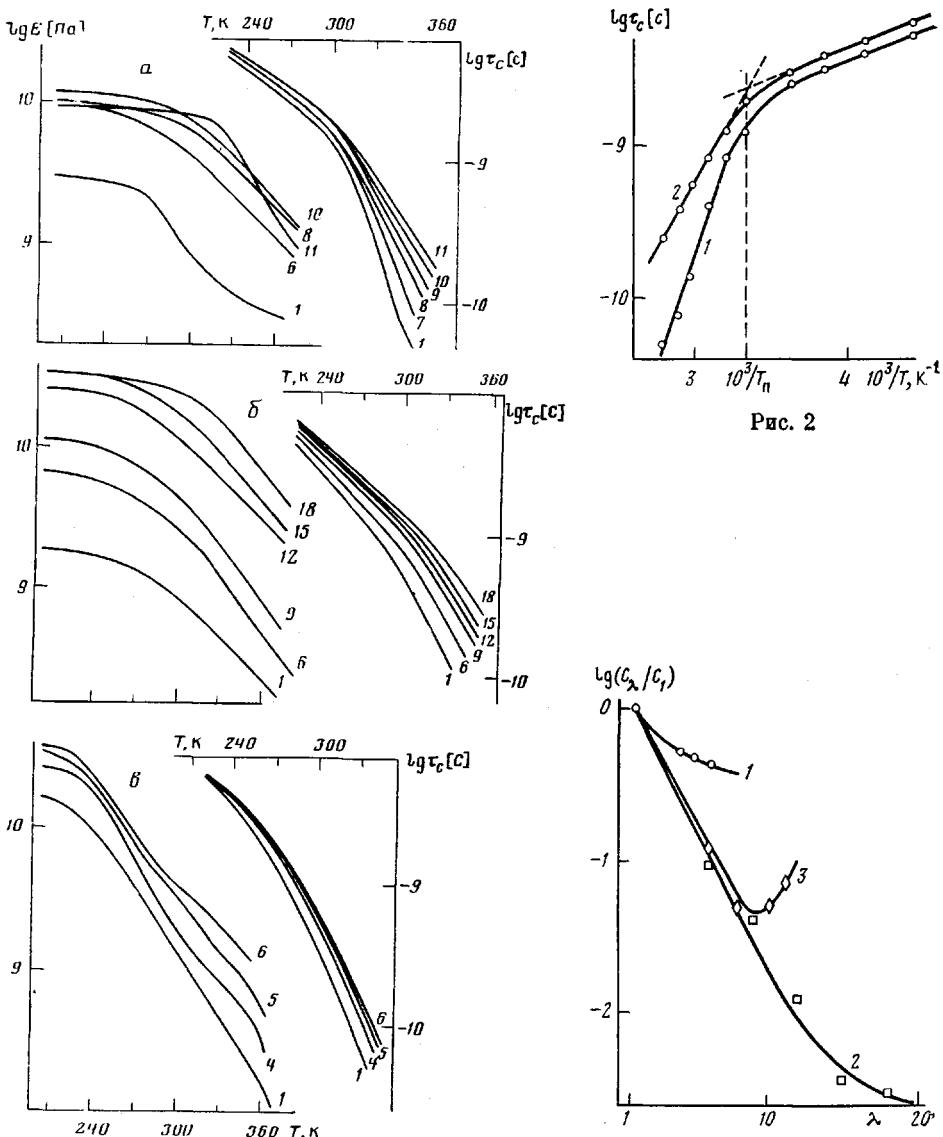


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости $\lg E$ и $\lg \tau_c$ для ПП (а), ПЭВП (б) и ПЭНП (в). Цифры у кривых соответствуют кратности вытяжки образца. Измерения E проводили через каждые 10 К, τ_c — через каждые 10–15 К

Рис. 2. Температурные зависимости τ_c в координатах уравнения Аррениуса для ПП при $\lambda=1$ (1) и 10 (2). Схематично показан способ определения точки перегиба T_π

Рис. 3. Зависимость равновесной относительной концентрации c_s зонда $>\text{N}^{\circ}\text{O}$, сорбированного полимерами при 298 К, от кратности вытяжки λ для ПЭНП (1), ПЭВП (2) и ПП (3)

τ_c один и тот же. Это указывает на то, что изменение модуля ПЭНП в значительной степени определяется изменением свойств аморфной матрицы. Держащие цепи если и образуются, то в малых количествах, и пренебречь вкладом аморфной матрицы в механические свойства образца нельзя.

Для ПЭВП и ПП наблюдается иная картина. При ориентации ПЭВП значение τ_c увеличивается в 3,8–4 раза, но еще больше (в ~30 раз) растет E . По-видимому, в данном случае образуется заметная доля плотного материала, куда зонд не проникает. Хотя при этом изменяются также свойства аморфной матрицы, она становится более жесткой, но продольный модуль пленки в основном определяется появлением недоступной для зонда фракции держащих цепей. Причем доля держащих цепей увеличи-

Рис. 2

Рис. 3

вается достаточно плавно во всем диапазоне роста кратности вытяжки. ПП занимает в этом смысле промежуточное положение между ПЭВП и ПЭНП. Здесь E изотропного образца существенно ниже, чем ориентированных, но между пленками с $6 \leq \lambda \leq 11$ различие как в E , так и в τ_c малы и примерно одного порядка (рис. 1, а). Это свидетельствует о том, что в ПП держащие цепи формируются уже при малых λ , и их доля при дальнейшей вытяжке изменяется незначительно. Данный вывод согласуется с результатами работы [17], где показано, что доля доступного для зонда материала в изотропном ПП совпадает со степенью аморфности, а при $4 \leq \lambda \leq 11$ составляет около половины от нее и слабо зависит от λ . Вполне возможно, что рост E в ПП при $\lambda > 6$ во многом обусловлен увеличением жесткости аморфной матрицы, в которой локализуется зонд.

Эти качественные наблюдения можно подтвердить на полуколичественном уровне с использованием модели Такаянаги [18] – наиболее простой модели строения ориентированных кристаллических полимеров. В случае последовательно-параллельного соединения аморфных и кристаллических областей микрофибрилла она дает для модуля образца следующее выражение:

$$E = \frac{\Gamma}{E_a(1-\kappa) + E_k b} \left[\frac{(1-\kappa+b)^2}{E_a(1-\kappa) + E_k b} + \frac{\kappa-b}{E_k} \right]^{-1}, \quad (1)$$

где E_a и E_k – модули аморфной матрицы и кристаллита вдоль оси микрофибриллы, κ – степень кристалличности вместе с фракцией держащих цепей b . Считаем, что держащие цепи являются частью кристаллической фазы, так как они вносят вклад в измеренную по плотности или методом ДСК величину κ , которую использовали в последующих расчетах. Формулу (1) можно упростить в предположении, что $\kappa \gg b$. Тогда для величины b получаем выражение

$$b = \frac{E(1-\kappa)}{E_k - \kappa E} - \frac{E_a}{E_k}, \quad (2)$$

которое позволяет оценить b , если известна величина E_a . Оценим величину E_a для изотропного образца в предположении, что здесь $b=0$, кристаллиты ориентированы хаотически и равномерно распределены в аморфной матрице. Усредненный по всем направлениям модуль кристаллита \bar{E}_k оценим по формуле [19]

$$\bar{E}_k = \frac{9E_{\parallel}E_{\perp x}E_{\perp y}}{2E_{\parallel}E_{\perp y} + 3E_{\perp x}E_{\perp y} + 4E_{\parallel}E_{\perp x}}, \quad (3)$$

где E_{\parallel} , $E_{\perp x}$, $E_{\perp y}$ – модули кристаллита вдоль оси макроцепей и в двух перпендикулярных направлениях. Оценки по формуле (3) с использованием известных значений модулей кристаллитов [20] дают для ПЭ 5,41, для ПП 4,35 ГПа. Тогда для E_a в рамках наших допущений получаются величины, приведенные в табл. 2. Значения E_a для ориентированных полимеров оценим исходя из предположения, что $E_a \sim \tau_c$, которое в первом приближении отражает тот факт, что в более жесткой матрице зонд вращается медленнее. Полученные таким способом значения E_a позволяют оценить величину b с учетом изменений свойств аморфной матрицы при ориентации (табл. 2). Эти оценки подтверждают качественные представления, изложенные выше. Действительно, в ПЭВП доля держащих цепей плавно растет с вытяжкой от 0 до 3,7%. В ПП уже при $\lambda=6$ сформирована значительная часть держащих цепей, и дальнейшая вытяжка изменяет их число лишь в 2 раза. В ПЭНП величина b столь мала, что в пределах точности наших грубых оценок ее во всех образцах можно считать равной нулю. Рост E с вытяжкой ПЭНП можно, таким образом, целиком связать с увеличением жесткости аморфной матрицы, не привлекая представлений о наличии держащих цепей. Отметим, что и в других исследованных полимерах величина b , полученная с учетом изменений аморфной матрицы, оказывается меньше, чем в оценках без учета этих изменений [4].

Роль аморфной матрицы еще существеннее в температурной зависимости E . Резкое уменьшение модуля при превышении температуры стеклования характерно для всех аморфных тел и не характерно для кристаллов. Поэтому в рамках рассмотренной модели зависимость $E=E(T)$ может быть объяснена только падением b . Корреляция между зависимостями $E(T)$ и $\tau_c(T)$ (рис. 1) указывает на то, что уменьшение модуля с температурой можно связать с падением E_a , т. е. в данном случае нет необходимости привлекать представления о наличии кристаллоподобных мостиков. К сожалению, количественных оценок здесь провести не удается, так как при значительных изменениях τ_c предполагать его линейную связь с E_a без достаточных оснований нельзя.

Таким образом, корреляция между зависимостями $E(T, \lambda)$ и $\tau_c(T, \lambda)$ свидетельствует о существенной роли наиболее рыхлой части аморфной фазы в механических свойствах всего образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Glenz W., Morosoff N., Peterlin A. J. Polymer Sci. B*, 1971, v. 9, № 3, p. 211.
2. *Meinel G., Peterlin A. J. Polymer Sci. A-2*, 1968, v. 6, № 3, p. 587.
3. *Peterlin A. Pure Appl. Chem.*, 1974, v. 39, № 1/2, p. 239.
4. *Peterlin A. J. Appl. Phys.*, 1977, v. 48, № 10, p. 4099.
5. *Губанов А. И. Механика полимеров*, 1966, № 1, с. 143.
6. *Егоров Е. А., Жиженков В. В. Высокомолек. соед. А*, 1968, т. 10, № 3, с. 451.
7. *Egorov E. A., Zhizhenkov V. V. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1982, v. 20, № 7, p. 1089.
8. *Zhizhenkov V. V., Egorov E. A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1984, v. 22, № 1, p. 117.
9. *Песчанская Н. Н., Степанов В. А. Механика полимеров*, 1971, № 1, с. 30.
10. *Егоров Е. А., Песчанская Н. Н., Степанов В. А. Физика твердого тела*, 1969, т. 11, № 5, с. 1325.
11. *De Candia F., Russo R., Vittoria V., Peterlin A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1982, v. 20, № 2, p. 269.
12. *Кузнецов А. Н. Метод спинового зонда*. М.: Наука, 1976.
13. *Kovarskii A. L., Plátek I., Szőcs F. Polymer*, 1978, v. 19, № 10, p. 1137.
14. *Araimo L., Candia F., Vittoria V., Peterlin A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1978, v. 16, № 12, p. 2087.
15. *Барашкова И. И., Вассерман А. М., Рапопорт Н. Я. Высокомолек. соед. А*, 1979, т. 21, № 8, с. 1683.
16. *Крисюк Б. Э., Грива А. П., Денисов Е. Т., Попов А. А. В кн.: Поведение спинового зонда в полимерах под нагрузкой*. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982.
17. *Крисюк Б. Э., Рогов Ю. Н., Грива А. П., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. Б*, 1982, т. 24, № 8, с. 634.
18. *Takayanagi M., Imada K., Kajiyama T. J. Polymer Sci. C*, 1966, № 15, p. 263.
19. *Верховец А. П. Высокомолек. соед. Б*, 1980, т. 22, № 4, с. 246.
20. *Sakurada I., Ito T., Nakatae K. J. Polymer Sci. C*, 1966, v. 15, p. 75.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
7.V.1985.

MECHANICAL PROPERTIES AND MOLECULAR MOBILITY IN ORIENTED POLYOLEFINS

Krisyuk B. E., Popov A. A., De Candia F., Vittoria V., Russo R.

Summary

The temperature dependence of the static modulus of elasticity and correlation time of rotation of 2,2,6,6-tetramethylpyperidine-1-oxyl for oriented films of isotactic polypropylene, HDPE and LDPE has been studied in the 210-370 K range. The symbiotic change of these characteristics under heating and orientation of a polymer is shown pointing out the essential role of the most defective part of the amorphous phase, where the probes are localized. The fraction of holding chains has been evaluated not exceeding 7%.