

УДК 541.64.536.7:539.3

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЫТЯЖКОЙ ПОЛИЭТИЛЕНА В ЖИДКОСТИ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ЕЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Годовский Ю. К., Семерикова И. Б.

На основе полученных зависимостей работы, теплового эффекта и изменения внутренней энергии от удлинения проведен термодинамический анализ одноосного растяжения композиционных полимерных материалов, полученных вытяжкой пленок ПЭВП в жидким мономере с его последующей полимеризацией внутри растянутого полимера (на примере композиций ПЭ с ПС и ПЭ с полибутилметакрилатом).

Способность кристаллических полимеров ПЭ и ПП поглощать большое количество жидкости при растяжении в ней полимера [1] обеспечивает возможность получения нового типа полимер-полимерных материалов с несовместимыми компонентами. Последующей полимеризацией проникшей внутрь растянутого полимера жидкости получают композиции, имеющие специфическую структуру [2, 3], во многом сходную со структурой взаимопроникающих полимерных сеток, изучению которых в последнее время уделяется много внимания [4, 5]. Примером таких систем могут служить композиции ПЭ с полибутилметакрилатом (ПБМА) и ПЭ с ПС. Подробно способ их получения изложен в работе [3]. Исследование фазового состава подобных композиций, проведенное на примере ПЭ с ПБМА, свидетельствует о несовместимости компонентов [6]. В то же время степень их диспергирования гораздо выше (0,01–0,1 мкм), чем в смесях, полученных смешением расплавов (1–10 мкм), о чем свидетельствуют результаты анализа электронно-микроскопических снимков остатков селективной отмычки компонентов [3]. Кроме того, обнаружено, что оба компонента образуют непрерывные фазы [3].

Дополнительную информацию о состоянии и распределении компонентов в материале дают рентгеноструктурный [3] и динамический механический анализ [7]. Сочетание сравнительно высокого уровня диспергирования и непрерывности фаз несовместимых компонентов обусловливает необычные свойства рассматриваемых материалов. Так, обнаружено, что относительное удлинение при разрыве композиций на основе ПЭ и стеклообразного второго компонента (ПС и ПММА) выше, чем каждого компонента в отдельности. При этом ПС в результате растяжения не приобретает молекулярной ориентации [2]. Эти особенности деформации рассматриваемых материалов авторы работы [2] объясняют изменением формы структурных элементов композиций, в отличие от механизма холдиной вытяжки, характерного для кристаллических полимеров.

Несмотря на разностороннее исследование изучаемых композиционных материалов, механизм их деформации до конца не выяснен. Непонятно, работает ли предложенный в работе [2] механизм на всех стадиях деформирования (упругого растяжения, ориентационной вытяжки и в промежуточной между ними области) или же только на стадии ориентационной вытяжки. Дальнейшее продвижение в понимании механизма деформации исследуемых материалов, характеризующихся микрогетерогенным характером распределения компонентов и непрерывностью обеих фаз, может быть достигнуто более детальным изучением деформационных

процессов, которое следует проводить, не ограничиваясь рамками чисто механических свойств. Дополнительную полезную информацию в этом вопросе может дать термодинамический анализ процесса деформации [8]. Поэтому были изучены термодинамические характеристики деформационного поведения указанных композиций. Аналогичное исследование деформации ПЭ, ориентированного в гептане (который подобно бутилметакрилату и стиролу оказывает пластифицирующее действие при растяжении в них ПЭ), было предпринято ранее, поскольку вытяжка в мономере приводит к качественным изменениям структуры и свойств ПЭ [9].

Было исследовано деформационное поведение композиций ПЭ с ПБМА и ПЭ с ПС. Способ формирования композиций подробно описан в работе [3]. Выбор второго компонента был сделан, исходя из того факта, что при комнатной температуре ПС находится в стеклообразном состоянии, тогда как ПБМА находится в переходной области [6]. Были рассмотрены композиции с кратностью вытяжки  $\lambda$  ПЭ в мономере, равной 2, 3, 4 или 5. Содержание мономера в ПЭ при данных значениях  $\lambda$  приведено в работе [3].

Метод деформационной калориметрии, применяемый для изучения термодинамики деформации полимеров, заключается в одновременной регистрации тепловых эффектов и механических усилий в ходе деформации. Установка для испытаний полимерных образцов при одноосном растяжении и сокращении методом деформационной калориметрии подробно описана в работе [10]. Методика проведения эксперимента и обработки данных аналогична изложенной в работе [9].

Полученные в условиях постоянной скорости растяжения деформационные кривые композиций ПЭ с ПБМА и ПЭ с ПС показаны на рис. 1. Видно, что кривые растяжения композиций ПЭ с ПС (кривые 1–4), в которых второй компонент находится в стеклообразном состоянии, ведут себя сходно с кривыми растяжения кристаллических полимеров. При малых удлинениях ( $\epsilon < 2\text{--}3\%$ ) наблюдается участок упругих деформаций с линейной зависимостью механического напряжения  $\sigma$  от удлинения. В области  $\epsilon = 15\text{--}20\%$  имеет место возникновение ориентационной вытяжки с выходом условного напряжения на максимум, а между ними — переходная область без каких-либо особенностей. Из сравнения механических свойств композиций ПЭ с ПС со свойствами ПЭ, ориентированного в гептане, можно видеть, что при введении стеклообразного ПС в слабо ориентированную матрицу ПЭ ( $\lambda = 2\text{--}3$ ) модуль упругости  $E$  повышается, а при  $\lambda = 4$  и 5 модуль упругости композиций не превышает значений  $E$ , характерных для ориентированного ПЭ. При анализе полученных кривых растяжения композиций ПЭ с ПС обращает на себя внимание удивительная способность этих композиций деформироваться до 100% и более, на что ранее уже обращалось внимание [2]. Этот факт нетривиален, потому что индивидуальный ПС, как известно, хрупко разрушается при  $\epsilon = 2\text{--}3\%$ , а в смесях ПЭ и ПС аналогичного состава (35–50 вес.%) даже при 100%-ной прививке компонентов разрывное удлинение не удается повысить более, чем до 8–10% [11].

Кроме кривых растяжения композиций ПЭ с ПС, на рис. 1 представлены данные для композиций ПЭ с ПБМА (кривые 5–8), в которых второй компонент находится в переходной области релаксационного состояния (по данным ДСК,  $T_c = 30^\circ$  [6]). Видно, что кривые растяжения имеют особенности, отличающие их от полученных для ПЭ с ПС. Во-первых, предел текучести смешен на 20% в сторону больших удлинений по сравнению с исходным ПЭ (кривая 9). Во-вторых, между пределом упругости и пределом текучести наблюдается участок протяженностью по  $\epsilon$  в 10–15%, на котором  $\sigma$  линейно зависит от  $\epsilon$ , причем наклон на этом участке в 3–4 раза меньше модуля упругости на начальном участке. Аналогичные особенности наблюдались ранее [9] при исследовании образцов ПЭ, подвергнутых вытяжке в гептане в 2 и 3 раза. Однако только на основании результатов механических испытаний нельзя однозначно сказать, является ли это сходство формальным или указывает на общность механизмов деформации ПЭ, ориентированного в гептане, и композиций ПЭ с ПБМА.

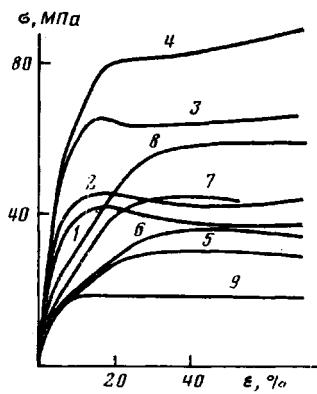


Рис. 1

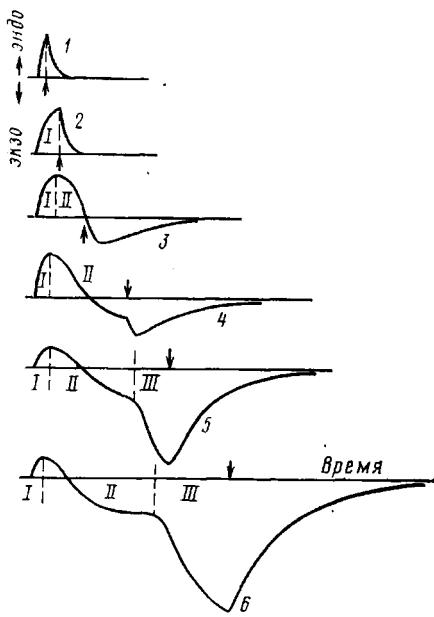


Рис. 2

Рис. 1. Деформационные кривые композиций ПЭ с ПС (1–4), ПЭ с ПБМА (5–8) и исходного ПЭ (9).  $\lambda=2$  (1, 5), 3 (2, 6), 4 (3, 7) и 5 (4, 8)

Рис. 2. Термограммы растяжения композиций ПЭ с ПБМА ( $\lambda=3$ ) в области упругих деформаций (1, 2), в переходной области (3, 4) и в области ориентационной вытяжки (5, 6).  $\varepsilon=0,9$  (1); 3,3 (2); 7,1 (3); 14 (4); 20 (5) и 30% (6)

Анализируя кривые растяжения композиций ПЭ с ПБМА и ПЭ с ПС, можно видеть, что общим свойством композиций, различающихся вторым компонентом, является то, что величины модуля упругости  $E$ , предела текучести  $\sigma_t$  и разрывного удлинения  $\varepsilon_p$  одинаково зависят от структуры ПЭ:  $E$  и  $\sigma_t$  возрастают с увеличением кратности предварительной вытяжки  $\lambda$  ПЭ в мономере, а  $\varepsilon_p$  уменьшается, как это характерно для кристаллических полимеров. Отметим, что в отличие от данных работы [2] в обсуждаемых экспериментах существенной разницы величин разрывных удлинений композиций, различающихся вторым компонентом, при одинаковых  $\lambda$  не наблюдали. Вероятно, это связано с различием условий деформирования (скорости, температуры) и разной чувствительностью композиций к этим условиям.

Характер полученных кривых выделения тепла в ходе одноосного растяжения зависит от степени удлинения в цикле: при малых  $\varepsilon$  наблюдается один пик, а при больших  $\varepsilon$  на термограммах можно выделить несколько участков, различающихся по знаку и мощности тепловыделения. Растяжение в пределах  $\varepsilon=1\text{--}2\%$  сопровождается поглощением тепла (рис. 2, кривая 1), а сокращение – выделением, т. е. в области упругих деформаций, как и следовало ожидать, имеет место обратимость теплового эффекта. Величина этого эффекта прямо пропорциональна  $\varepsilon$  [8]

$$Q = \beta T E \varepsilon / \rho$$

Здесь  $T$  – температура. Пользуясь этим соотношением и определяя модуль упругости  $E$  из механических измерений, нашли коэффициент линейного теплового расширения  $\beta$  вдоль оси растяжения. Он составляет  $(7 \pm 1) \cdot 10^{-5}$ ;  $(3 \pm 1) \cdot 10^5$ ;  $(2,5 \pm 1) \cdot 10^{-5}$ ;  $(3 \pm 1) \cdot 10^{-5}$  град $^{-1}$ , для композиций ПЭ с ПБМА при кратностях вытяжки ПЭ  $\lambda$ , равных 2, 3, 4 и 5 соответственно. Найденные значения  $\beta$  лежат между значениями  $\beta$  для индивидуальных компонентов (для ПБМА  $\beta = (16\text{--}20) \cdot 10^{-5}$  град $^{-1}$  [10], для ПЭ от  $0,5 \cdot 10^{-5}$  до  $-1 \cdot 10^{-5}$  град $^{-1}$  в зависимости от  $\lambda$ ).

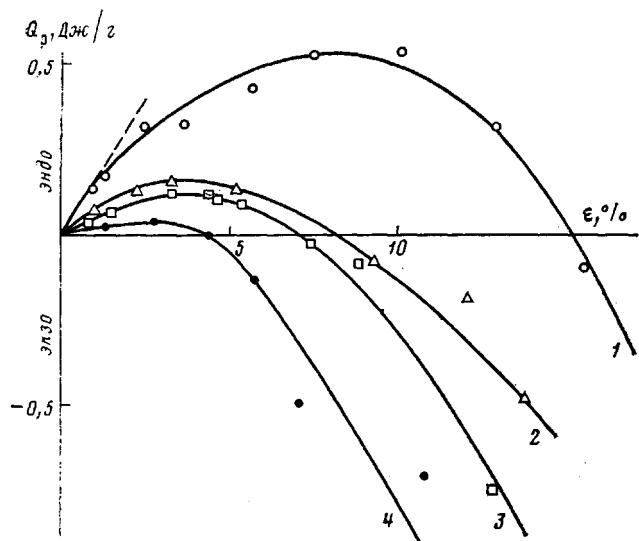


Рис. 3. Зависимости теплового эффекта растяжения от удлинения композиций ПЭ с ПБМА при  $\lambda=2$  (1), 3 (2), 4 (3) и 5 (4)

Учитывая, что при упругом растяжении ПЭ с кратностью  $\lambda=3, 4$  и  $5$  тепло выделяется [9], наблюдаемый эффект поглощения тепла композициями на начальном участке следует отнести на счет второго компонента, для которого характерен эндотермический эффект. В то же время характер зависимости теплового эффекта растяжения композиций от кратности вытяжки ПЭ имеет сходство с такой же зависимостью для ориентированного в гептане ПЭ: при увеличении  $\lambda$  значения  $Q$  уменьшаются (рис. 3). Это свидетельствует об определенной роли фазы ПЭ в процессе упругого растяжения. Действительно, модуль упругости композиций ПЭ с ПБМА при  $\lambda=2$  и  $3$  не отличается от модуля упругости ориентированного ПЭ при тех же значениях  $\lambda$ , что не может быть объяснено только упругостью ПБМА.

Когда удлинение в цикле превышает определенную величину, на термограммах растяжения всех композиций (рис. 2, кривые 3–6) наблюдаются качественные изменения, связанные с появлением тепловыделения, что свидетельствует об изменении механизма деформации. Для композиций ПЭ с ПБМА существуют две последовательные области тепловыделения, каждая из которых имеет выход на плато (рис. 2, кривые 5 и 6, участки II и III). Анализ термограмм показывает, что высота второго плато значительно больше, чем первого, причем это отношение составляет 3,5–5,5 для образцов с  $\lambda=3, 4$  и  $5$  и ~20 для  $\lambda=2$  и отражает различную интенсивность тепловыделения, обусловленного двумя стадиями процесса растяжения. Начало третьего участка, определяемое по резкому подъему на термограмме в ходе растяжения, смещается от цикла к циклу в сторону больших  $\epsilon$ , т. е. при повторном деформировании образца до удлинения, достигнутого в предыдущем цикле; третий участок отсутствует. Это позволяет связать участок III на термограмме растяжения с вкладом необратимых процессов в деформацию образца, а участок II – с вкладом обратимых.

Выделенные участки термограмм коррелируют с особенностями кривых растяжения композиций ПЭ с ПБМА, регистрируемых одновременно с термограммами: участок I – с областью упругих деформаций, II – с линейным участком роста напряжения в переходной области, III – с областью ориентационной вытяжки. Сравнение термограмм композиций с разными  $\lambda$  показывает, что относительные вклады как второй, так и третьей стадий деформирования в общий тепловой эффект растяжения увеличиваются с ростом  $\lambda$ .

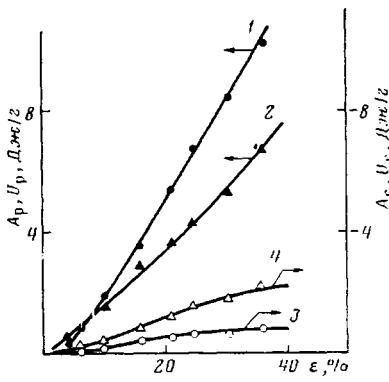


Рис. 4

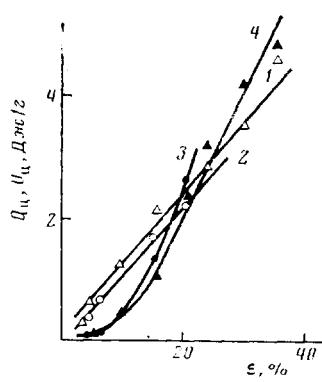


Рис. 5

Рис. 4. Зависимости работы  $A$  (1, 3) и изменения внутренней энергии  $U$  (2, 4) композиций ПЭ с ПБМА ( $\lambda=3$ ) при растяжении (1, 2) и сокращении (3, 4)

Рис. 5. Зависимости изменения внутренней энергии  $U_n$  (1, 2) и выделенного тепла  $Q_n$  в цикле растяжение – сокращение (3, 4) от удлинения для композиций ПЭ с ПБМА при  $\lambda=3$  (1, 3) и  $4$  (2, 4)

Ввиду сложности термограмм, а также для сравнения разных композиций был определен суммарный тепловой эффект  $Q_p$  процесса растяжения. На рис. 3 приведены зависимости  $Q_p$  от степени удлинения для композиций, различающихся кратностью вытяжки  $\lambda$ . Как видно, начальный участок характеризуется линейной зависимостью  $Q_p$  от  $\varepsilon$ . Отклонение от линейности при увеличении  $\varepsilon$  обусловлено наложением на начальный эндоэффект экзоэффекта. Увеличение интенсивности экзоэффекта приводит к тому, что общий тепловой эффект  $Q$  достигает максимума, снижается до нуля и переходит в экзообласть. Появление на термограммах в процессе растяжения третьего участка отражает возникновение еще одного механизма деформации, наиболее мощного по тепловыделению. Это приводит к более резкому падению суммарного теплового эффекта при увеличении  $\varepsilon$ . Как уже говорилось, на третьем участке происходит ориентационная вытяжка и напряжение практически неизменно, что позволяет вычислить долю выделяемого на третьей стадии тепла  $Q^{III}$  от совершающейся при этом работы  $A^{III}$ . Найденные значения  $Q^{III}/A^{III}$  лежат в диапазоне 0,5–0,8 для композиций ПЭ с ПБМА с разными  $\lambda$ .

Знание теплового эффекта и работы деформации позволяет найти изменения внутренней энергии образца в результате деформации. На рис. 4 показано, как изменяется при растяжении внутренняя энергия  $U_p$  композиций ПЭ с ПБМА (кривая 2) и работа  $A_p$ , совершаемая над образцом (кривая 1). Видно, что в результате совершения работы внутренняя энергия возрастает, причем на это затрачивается более половины работы растяжения. При последующем сокращении этот запас внутренней энергии расходуется на совершение работы  $A_c$  самим образцом (рис. 4, кривая 3) и на выделение тепла  $Q_c$ . Расчет показывает, что при удлинении, исключая упругий участок, часть внутренней энергии при сокращении не возвращается. Это свидетельствует о том, что не только в области ориентационной вытяжки, но и в переходной области растяжения, деформация является необратимой. Зависимость избыточной внутренней энергии  $U_n$ , запасенной в результате цикла растяжение – сокращение, от величины удлинения представлена на рис. 5 (кривые 1 и 2). Как видно, чем сильнее растянут образец, тем больше прирост энергии  $U_n$  в цикле. Эта избыточная внутренняя энергия количественно характеризует необратимые структурные перестройки, происходящие в процессе деформации.

Мерой необратимости деформации в цикле «растяжение – сокращение» является не только прирост внутренней энергии  $U_n$ , но и полный тепловой эффект  $Q_n$  (рис. 5, кривые 3, 4), равный алгебраической сумме эффектов растяжения и сокращения. Зависимости величин  $U_n$  и  $Q_n$  от уд-

линия различны. Внутренняя энергия увеличивается в результате цикла приблизительно линейно с ростом  $\varepsilon$ , тогда как кривая выделения тепла имеет три участка: при малых  $\varepsilon$  значения  $Q_u$  близки к нулю, что является следствием обратимого характера деформации; в переходной области наблюдается постепенное возрастание  $Q_u$ ; в области ориентационной вытяжки происходит резкое увеличение выделения тепла. Из рис. 5 видно, что в переходной области прирост внутренней энергии  $U_u$  превышает выделенное тепло  $Q_u$ , тогда как при дальнейшем увеличении удлинения  $Q_u > U_u$ . Различное соотношение между величинами  $Q_u$  и  $U_u$  отражает, по-видимому, различия природы необратимых процессов, преобладающих на стадиях II и III деформации композиций.

Таким образом, механо-тепловое поведение исследованных композиционных материалов, которые по способу получения близки к взаимопроникающим сеткам, отражает сложное взаимное влияние компонентов (один из которых является кристаллическим) при деформации системы, имеющей высокий уровень диспергирования при непрерывности обоих компонентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ефимов А. В., Бондарев В. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 642.
2. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 192 с.
3. Волынский А. Л., Штанчаков А. Ш., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2374.
4. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев, 1979.
5. Томас Д., Сперлинг Л. // Полимерные смеси. Т. 2/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М. М., 1981. С. 5.
6. Семерикова И. Б., Годовский Ю. К. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2431.
7. Семерикова И. Б., Годовский Ю. К. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1869.
8. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М., 1982.
9. Годовский Ю. К., Семерикова И. Б. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 174.
10. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М., 1976.
11. Barentsen W. M., Heikens D. // Polymer. 1973. V. 14. P. 579.

Научно-исследовательский  
физико-химический  
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
6.IX.1985

#### THERMODYNAMIC STUDY OF STRAIN OF COMPOSITIONAL MATERIALS OBTAINED BY STRETCHING OF POLYETHYLENE IN A LIQUID WITH ITS SUBSEQUENT POLYMERIZATION

Godovskii Yu. K., Semerikova I. B.

#### Summary

The uniaxial stretching of polymer compositions obtained by stretching of HDPE films in liquid monomer with its subsequent polymerization inside the stretched polymer (for PE - PS and PE - polybutyl methacrylate compositions) has been thermodynamically analysed basing on experimental dependences of the work, heat effect and internal energy change on elongation.