

УДК 541.64:539.3

**СВЯЗЬ МЕЖДУ ВЕЛИЧИНОЙ КРИСТАЛЛОВ И ПРЕДЕЛОМ
ТЕКУЧЕСТИ ПОЛИОЛЕФИНОВ И КОМПОЗИЦИЙ
НА ИХ ОСНОВЕ**

Берштейн В. А., Сирота А. Г., Егорова Л. М., Егоров В. М.

Методом ДСК исследована группа полиолефинов (ПЭНП, ПЭВП, сополимеры этилена с винилацетатом и гексеном, их смеси) и композиций на их основе, в том числе подвергнутых облучению быстрыми электронами (25–225 Мрад) и последующему тепловому старению при 448 К. По истинным температурам плавления оценены толщины кристаллитов l_k , изменившиеся почти на порядок; определялись также пределы текучести σ_t (МПа) при растяжении и 20°. Обнаружено, что для всех исследованных объектов справедлива линейная зависимость σ_t (МПа) $\approx 0,2 l_k(\text{Å})$.

Пластичность (вынужденная эластичность) полимеров в стеклообразном состоянии контролируется их релаксационным спектром, прежде всего молекулярными движениями, отвечающими α -переходу стеклования и ближайшему к нему β -переходу ($T_\beta < T_c$) [1–5]. Показано, что энергии активации и активационные объемы релаксационных переходов близко соответствуют кинетическим параметрам деформации изотропных полимеров в соответствующих диапазонах температур [2, 5–8]. При $T \leq T_c$ это справедливо и для высококристаллического изотропного ПЭ, однако при $T > T_c$ кинетические параметры его деформации аномально возрастают, например активационные объемы – до $\sim 10^4 \text{ Å}^3$ [4, 9].

Для понимания этого факта представляет интерес экспериментальное обнаружение в данной работе закономерной связи между пределом текучести σ_t при $T > T_c$ и толщиной ламелярных кристаллитов l_k в полиолефинах, в том числе подвергнутых облучению быстрыми электронами и последующему тепловому старению при 448 К.

Опыты выполнялись на ПЭНП, ПЭВП, сополимерах этилена, содержащих 10% винилацетата (СЭВ) или 1% гексена (СЭГ), их смесях и на различных композициях, содержащих термостабилизатор, а также антипирены (декабромдифенилоксид с трехокисью сурьмы) и другие добавки или наполнитель – тонкодисперсную гидроокись алюминия. Облучение производили на воздухе до доз 25, 100 и 225 Мрад (20°, мощность дозы 8 Мрад/мин), а тепловое старение радиационно-сшитых образцов – в течение 300 и 600 ч при 448 К¹. В этих условиях удавалось в довольно широких пределах изменять температуры плавления $T_{\text{пл}}$ кристаллитов полиолефинов и соответственно почти на порядок величину l_k .

Значения $T_{\text{пл}}$ определяли методом ДСК на калориметре DSC-2 «Perkin – Elmer». Методика, а также экспериментальные результаты для ПЭВП и ПЭНП приведены в работах [10, 11]. Величины σ_t определяли при 20° и растяжении со скоростью 10 мм/с.

На рис. 1 показано несколько кривых ДСК исследуемых образцов при $T \geq T_c$. Видно, что $T_{\text{пл}}$ в максимуме эндотермического пика плавления наиболее резко снижается после радиационно-тепловых воздействий. Кристаллизация смесей полиолефинов происходит раздельно [12], и для каждого из них наблюдался свой пик плавления. Значения $T_{\text{пл}}$, полученные при одной скорости нагревания v , могут быть существенно завышены из-за термического запаздывания. Поэтому в соответствии с работой [13] истинные температуры плавления $T_{\text{пл}}^*$ определяли, измеряя $T_{\text{пл}}$ при $v=5$ –

¹ Авторы благодарят В. А. Сироткину и А. В. Лысова за помощь в подготовке образцов.

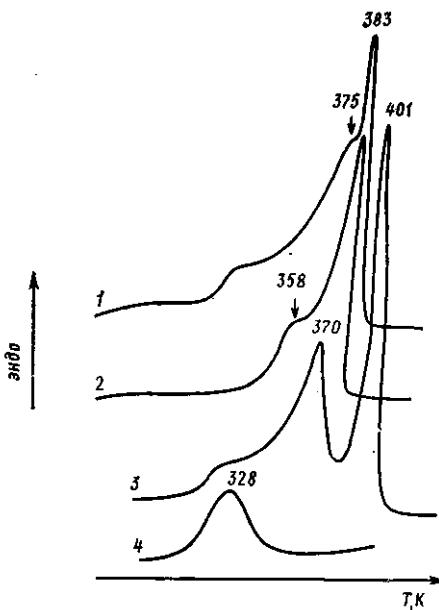


Рис. 1

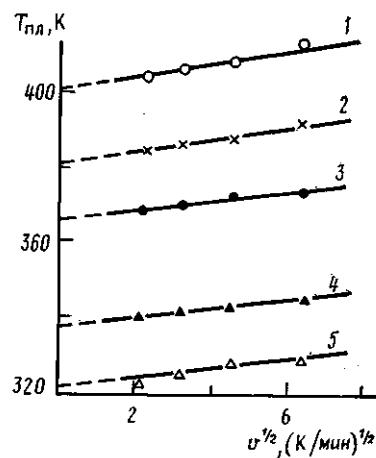


Рис. 2

Рис. 1. Пики плавления на кривых ДСК композиций на основе смесей ПЭНП и СЭВ (1, 2), СЭВ и СЭГ (3, 4). Указаны $T_{\text{пл}}$ (К) при скорости нагревания 20 град/мин для СЭГ (401), ПЭНП (383), СЭВ (358, 370, 375) и остаточной кристаллической фазы (328). 1, 3 – исходное состояние; 2 – после облучения до дозы 225 Мрад; 4 – то же плюс старение в течение 600 ч при 448 К

Рис. 2. Зависимости температур плавления полиолефинов и композиций на их основе от скорости нагревания для ПЭНП, облученного дозой 130 Мрад (1); ПЭНП (2); композиций на основе СЭВ до (3) и после облучения (225 Мрад) и последующего старения при 448 К в течение 300 ч (4); композиций на основе смеси СЭВ и СЭГ после облучения (225 Мрад) и старения при 448 К в течение 600 ч (5). Вес образцов ~30 мг

40 К/мин и экстраполируя линейные зависимости $T_{\text{пл}}(v^{1/2})$ к $v=0$. Для исследованных образцов с весом $m \approx 20-30$ мг, как показано, вне зависимости от $T_{\text{пл}}$, $T_{\text{пл}}^0 = T_{\text{пл}}^{v=0} - (7 \pm 1)$ (рис. 2).

На рис. 3, а приведены значения $T_{\text{пл}}^0$ и соответствующие σ_t образцов при 20°; для смесей полиолефинов величины $T_{\text{пл}}^0$ усредняли с учетом парциальных вкладов каждого из них. Видно, что между этими характеристиками существует нелинейная зависимость.

Затем анализировали связь между $T_{\text{пл}}^0$ и l_k по приближенному уравнению Томсона – Гиббса [14]: $T_{\text{пл}}^0 = T_{\text{пл}}^0 \left(1 - \frac{2\gamma_e}{\Delta H_{\text{пл}}^0 l_k \rho_k} \right)$. Здесь $T_{\text{пл}}^0$ – равновесная температура плавления кристалла ПЭ, равная ~415 К, а ρ_k и $\Delta H_{\text{пл}}^0$ – его плотность 1 г/см³ и энталпия плавления 294 Дж/г. Если свободную поверхностную энергию торцевых поверхностей кристаллов γ_e принять равной ~80 эрг/см² [14], то расчет дает зависимость $l_k(T_{\text{пл}}^0)$, представленную на рис. 3, а. Видно, что эта линия описывает также и экспериментальную корреляцию $\sigma_t(T_{\text{пл}}^0)$. В итоге для всей группы исследованных полиолефинов и композиций на их основе, в том числе претерпевших радиационно-тепловые воздействия, наблюдается соотношение вида: σ_t (в МПа) численно равен $(0,16 \pm 0,01) l_k, \text{ \AA}$ (рис. 3, б).

Приводимое в литературе значение $\gamma_e \approx 80$ эрг/см² [14] получено для монокристаллов ПЭ. В случае блочного ПЭ с разной ММ и термической предысторией $\gamma_e \neq \text{const}$ и равно ~50 эрг/см² (в облученных образцах 70 эрг/см²) [11]. С учетом этого σ_t (в МПа) численно равняются $(0,22 \pm 0,03) l_k, \text{ \AA}$.

Найденная корреляция указывает на определяющую роль внутриламеллярного сдвига для начала пластического течения в полиолефинах при $T > T_c$. Расчетные оценки критических напряжений сдвига в ламеллярных

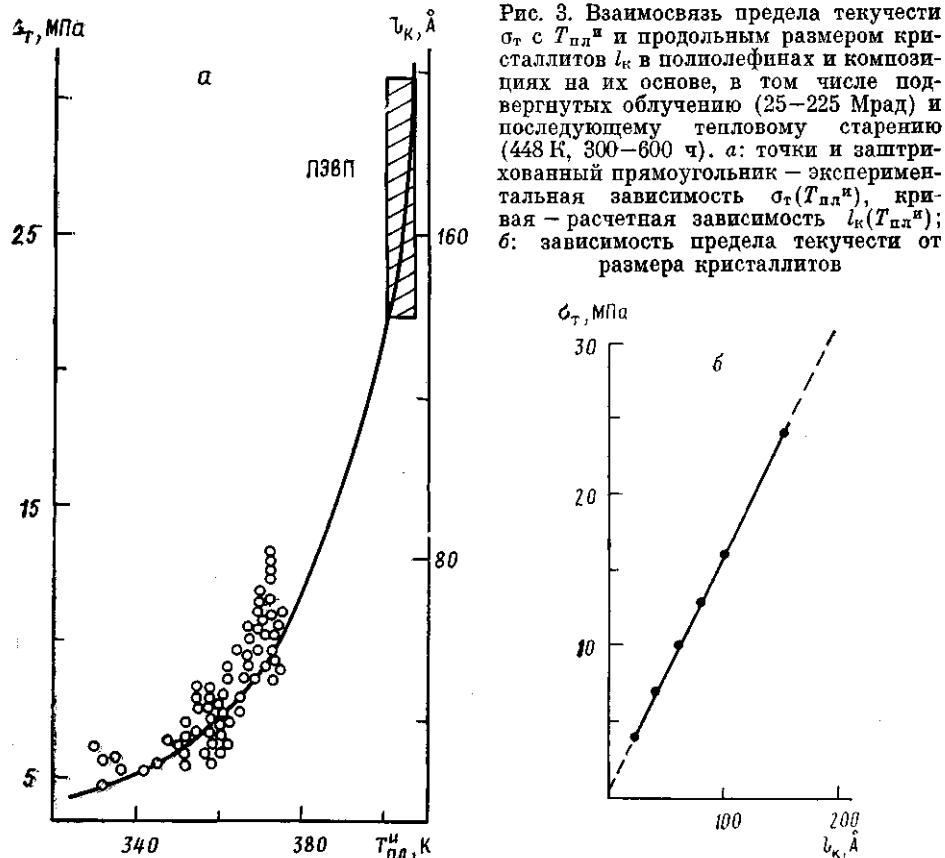


Рис. 3. Взаимосвязь предела текучести σ_t с T_{pl}^u и продольным размером кристаллитов l_k в полиполефинах и композициях на их основе, в том числе подвергнутых облучению (25–225 Мрад) и последующему тепловому старению (448 К, 300–600 ч). а: точки и заштрихованный прямоугольник – экспериментальная зависимость $\sigma_t(T_{pl}^u)$, кривая – расчетная зависимость $l_k(T_{pl}^u)$; б: зависимость предела текучести от размера кристаллитов

моноцисталлах ПЭ также близко совпадают (~ 15 МПа) с σ_t изотропного ПЭ [15].

Следовательно, в условиях интенсивного молекулярного движения в неупорядоченных областях ($T > T_c$) характеристика пластической деформации полиполефинов σ_t оказывается связанный не с релаксационными переходами, как при $T \leq T_c$ [4, 9], а с размерами кристаллитов и плавлением. Два обстоятельства позволяют предполагать, что и в этом случае сохраняется соответствие кинетических единиц движения в деформации полимеров и в температурных переходах. Во-первых, плавление полимерных кристаллитов происходит путем последовательного отделения участков цепей в направлении, перпендикулярном оси кристалла [14], минимальная последовательность звеньев в цепи, переходящая в одном «элементарном акте» как целое из кристалла в статистический клубок в расплаве, отвечает параметру внутрицепной кооперативности плавления v [16, 17]. Оценки [11] показали, что для изотропного ПЭ различных ММ и условий кристаллизации $v \approx l_k$. И второе, если активационные объемы деформации застеклованных полимеров, включая ПЭ, при $T \leq T_g$ соизмеримы с активационными объемами β -перехода, близкими к объемам статистического сегмента длиной S , то для ПЭ при $T \approx 20^\circ > T_c$ активационные объемы деформации оказываются на порядок выше и соизмеримы с объемом участка цепи, также соответствующего по длине $l_k \approx 10S \approx 200 \text{ \AA}$ [6].

Практическое следствие наблюдаемой корреляции $\sigma_t - l_k$ – это необходимость сохранения повышенных l_k при различных воздействиях на полимер для достижения наибольшей сопротивляемости неупругому деформированию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Песчанская Н. Н., Степанов В. А. // Физика твердого тела. 1965. Т. 7. № 10. С. 2962.
2. Baishens J. // J. Polymer Sci. C. 1971. № 33. Р. 123.
3. Синани А. Б. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: Ленинград. политехн. ин-т, 1979. 175 с.
4. Берштейн В. А., Песчанская Н. Н., Синани А. Б., Степанов В. А. // Физика твердого тела. 1980. Т. 22. № 3. С. 767.
5. Берштейн В. А., Песчанская Н. Н., Степанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2246.
6. Берштейн В. А., Емельянов Ю. А.; Степанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2272.
7. Берштейн В. А., Песчанская Н. Н., Емельянов Ю. А., Степанов В. А. // Физика и химия стекла. 1982. Т. 8. № 5. С. 552.
8. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 7. С. 1987.
9. Truss R., Clarke P., Duckett R., Ward J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 1. Р. 191.
10. Берштейн В. А., Егорова Л. М., Егоров В. М., Сироткина В. А., Сирота А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1810.
11. Марихин В. А., Берштейн В. А., Егоров В. М., Мясникова Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1983.
12. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л., 1984. 154 с.
13. Illers K. // Europ. Polymer J. 1974. V. 10. № 10. Р. 911.
14. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 3. Плавление кристаллов. М., 1984. 479 с.
15. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. 240 с.
16. Flory P. // J. Polymer Sci. 1961. V. 49. № 151. Р. 105.
17. Френкель С. Я. // Энциклопедия полимеров. Т. 2. М., 1974. С. 128.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
30.IX.1987

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

RELATION BETWEEN THE CRYSTALLITES SIZE AND FLOW LIMIT OF POLYOLEFINES AND COMPOSITIONS ON THEIR BASIS

Bershtein V. A., Sirota A. G., Yegorova L. M., Yegorov V. M.

Summary

Some polyolefines (LDPE, HDPE, copolymers of ethylene with vinyl acetate and hexene, their blends) and compositions on their basis, in particular subjected to irradiation with fast electrons (25-225 Mrad) and subsequent heat ageing at 448 K have been studied by DCS method. From the true melting points the thickness of crystallites l_c and flow limits under stretching σ_f at 20° were evaluated. For all samples under study the linear dependence between σ_f and l_c was found.