

УДК 541.64:539.3

## ЭНТРОПИЙНЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ КАУЧУКОПОДОБНОГО СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ОКТЕНОМ<sup>1</sup>

© 2001 г. Ю. К. Годовский, Н. П. Бессонова

Государственный научный центр Российской Федерации

"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова"  
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 03.10.2000 г.

Принята в печать 23.11.2000 г.

Проведена оценка механизма формирования эластических свойств низкокристаллического этиленоктенового сополимера – представителя нового класса наноэластомеров. На основании анализа термодинамики деформации определены внутри- и межмолекулярные энтропийные и энергетические вклады, а также температурные коэффициенты невозмущенных размеров молекул. Показано, что область больших деформаций контролируется конформационными изменениями в аморфных участках. Межмолекулярные эффекты свидетельствуют о разрушении исходной сетчатой структуры в начале растяжения и дополнительном структурировании невысокого порядка при дальнейшей деформации.

Проблема получения низкокристаллических систем на основе ПЭ была успешно решена путем его сополимеризации с  $\alpha$ -олефинами на новых металлоценовых катализаторах [1–3]. Полученные таким способом сополимеры достаточно однородны по ММ и распределению второго компонента, содержание которого является основным параметром, определяющим степень кристалличности, структуру и физико-механические свойства системы. Показано [4], что увеличение содержания  $\alpha$ -олефинов в сополимере (от 7 до 14 мол. %), вызывая уменьшение степени кристалличности (до 10%), обусловливает переход ламеллярной структуры кристаллитов в бахромчато-мицеллярную и приводит к превращению ПЭ в типичный эластомер. Согласно современным представлениям, такие новые низкокристаллические эластомеры можно рассматривать как полимерные сетки, в которых наномасштабные кристаллиты выполняют две функции – физических узлов и наполнителя.

Рассматриваемые сополимеры представляют не только практический, но и научный интерес,

являясь удобными системами для выяснения фундаментальных соотношений между структурой и свойствами, поскольку, меняя количество сомономера, можно получить весь спектр физико-механического поведения полимеров на химически идентичном материале.

Несмотря на то, что к настоящему времени общий характер изменений структуры и деформационного поведения этих сополимеров, вызванный изменением кристалличности, достаточно хорошо охарактеризован экспериментально и теоретически [5], полный механизм наблюдаемых явлений еще далек от ясности.

Настоящая работа представляет попытку оценить механизм формирования эластических свойств низкокристаллических сополимеров этилена с октеном с помощью анализа изменения термодинамических параметров одноосной деформации на внутри- и межмолекулярном уровне. Используемый подход оказался достаточно плодотворным при рассмотрении деформационного поведения различных блок-сополимеров, включая термоэластопласти [6, 7], и позволил выявить вклад отдельных компонентов в деформационные свойства системы.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33123).

E-mail: besson@cc.nifhi.ac.ru (Бессонова Наталья Павловна).

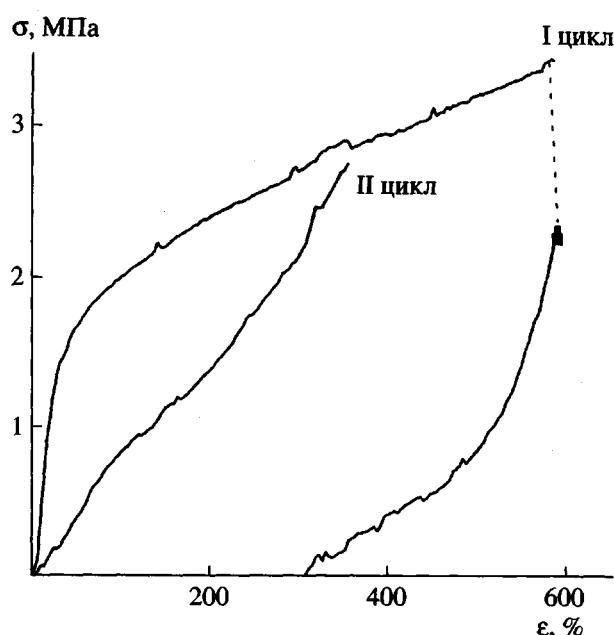


Рис. 1. Деформационные кривые сополимера этилена и октена низкой плотности. Пояснения в тексте.

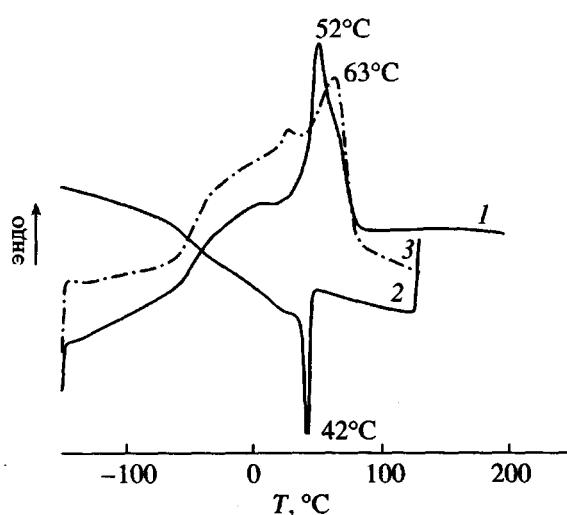


Рис. 2. Термограммы сополимера этилена и октена низкой плотности. 1 – первое нагревание, 2 – охлаждение, 3 – второе нагревание.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на образцах, представляющих собой сополимер этилена и октена низкой плотности ( $d = 0.866 \text{ г}/\text{см}^3$ ). Поведение исследуемого сополимера при деформации типично для каучукоподобных систем и характеризуется однородностью и высокими значениями прочности и деформируемости (до 1000%). При высоких

циклических деформациях наблюдается довольно значительный гистерезис (рис. 1). Согласно известной классификации [4], кристаллические узлы в исследованном сополимере могут быть представлены в виде бахромчатых мицелл.

Термическое поведение образцов в интервале  $-150\dots+150^\circ\text{C}$  оценивали методом сканирующей калориметрии (микрокалориметр ДСК-7, "Perkin-Elmer") при скорости сканирования 20 град/мин (рис. 2). Полученные параметры стеклования, кристаллизации и плавления совпадают с литературными данными. Следует отметить, что плавление сополимеров происходит в очень широком температурном интервале, практически сразу после расстекловывания. В исходном образце на широком фоне плавления выделяется пик с максимумом при  $52^\circ\text{C}$ , в закаленном образце он расположен немного выше. При кристаллизации также наблюдаются две моды: более резкая высокотемпературная и широкая низкотемпературная.

Анализ термодинамики одноосной деформации проводили на основании результатов, полученных методом деформационной калориметрии, заключающемся в одновременной регистрации тепловых и механических эффектов [8], при комнатной температуре и скорости деформации 1.7 (малые деформации) или 10 мм/мин. Чувствительность тепловых измерений составляла  $2 \times 10^{-7} \text{ Дж}/\text{с}$ . Использовали 2 способа деформации: "растяжение-сокращение" с промежуточной остановкой (15 мин) при ступенчатом увеличении деформации и "растяжение-сокращение" без промежуточной остановки – "циклические" измерения. На основании экспериментально полученных значений механической работы  $W$  и тепловых эффектов  $Q$  оценивали энергетические изменения при заданной деформации, а также важную термодинамическую характеристику высокоэластической деформации – энергетическую составляющую  $(\Delta U/W)_{V,T}$ . В соответствии со статистической теорией высокой эластичности она представляет собой долю внутримолекулярных энергетических изменений [8]

$$(\Delta U/W)_{V,T} = (\Delta U/W)_{P,T} - 2\alpha T/(\lambda^2 + \lambda - 2), \quad (1)$$

где  $(\Delta U/W)_{P,T}$  – общая доля энергетических изменений,  $\alpha$  – коэффициент термического расширения,  $\lambda$  – степень растяжения, и определяется температурным коэффициентом невозмущенных размеров молекул по уравнению

$$(\Delta U/W)_{V,T} = T d \ln \langle r^2 \rangle_0 / dT \quad (2)$$

Значения степеней растяжения, соответствующих инверсии теплоты и энергетических изменений, определяли из соотношений

$$\lambda_Q = 1 + 2\alpha T/3(1 - T d \ln \langle r^2 \rangle_0 / dT) \quad (3)$$

$$\lambda_U = 1 - 2\alpha T/3(T d \ln \langle r^2 \rangle_0 / dT) \quad (4)$$

В расчетах было использовано значение  $\alpha$  для ПЭНП равное  $24.6 \times 10^{-5} T^{-1}$  [8].

Значения внутри- и межмолекулярных изменений внутренней энергии  $(\Delta U)_{V,T}$  и  $(\Delta U)_{\Delta V}$  вычисляли, используя уравнения

$$(\Delta U)_{V,T} = W_{\text{эксп}} (\Delta U/W)_{V,T} \quad (5)$$

$$(\Delta U)_{\Delta V} = (\Delta U)_{\text{эксп}} - (\Delta U)_{V,T} \quad (6)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Малые деформации*

Деформационные зависимости термодинамических параметров на начальной стадии растяжения исследуемого сополимера, характеризующейся резким возрастанием напряжения, представлены на рис. 3а. Они типичны как для каучуков, так и для термопластичных эластомеров (ТПЭ), таких как, например, полизэфирные или полиуретановые блок-сополимеры [6, 7], но резко отличаются от зависимостей, получаемых при начальной деформации ПЭНП [8] (рис. 3б). Следует отметить, что в каучуках величина эффектов по крайней мере на порядок ниже [9]. Характерное для начального растяжения поглощение тепла (эндо-эффект) сменяется в дальнейшем тепловыделением (экзо-эффект). Такая инверсия знака теплового эффекта наблюдается как в каучуках, так и в ТПЭ. В каучуках она связана с переходом от положительного коэффициента теплового расширения изотропных каучуков к его отрицательному значению в растянутых образцах и является результатом конкуренции повышения колебательной энтропии при увеличении объема и уменьшения конформационной энтропии при изменении формы.

Инверсия теплоты в ТПЭ обусловлена переходом от начальной упругой деформации, сопровождающейся поглощением тепла, к тепловыделению, связанному с пластической деформацией. В исследованном сополимере инверсия знака теплового эффекта происходит при  $\lambda = 1.35$ . Эта величина превышает соответствующее значение для каучуков, рассчитанное по соотношению (3). Следует отметить, что в ТПЭ [7] данный переход также наблюдался значительно раньше.

Как видно из рис. 3а, с увеличением растяжения в этилен-октеновом сополимере происходит

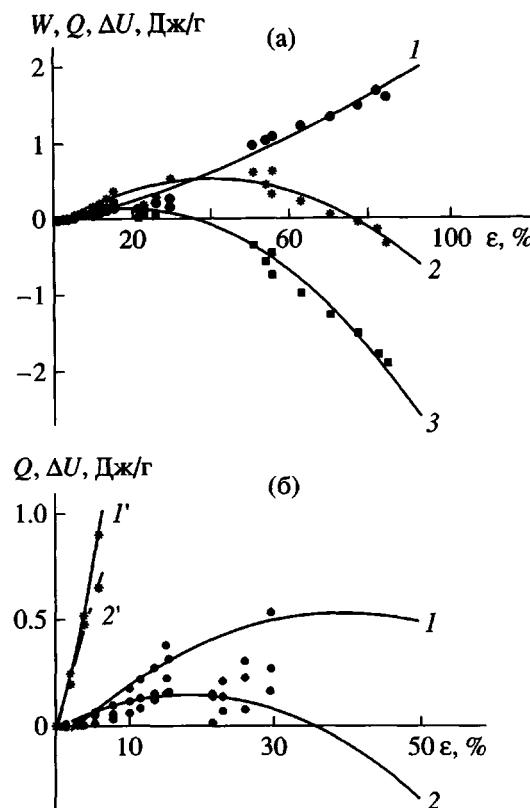


Рис. 3. Деформационные зависимости термодинамических параметров растяжения при малых деформациях: а – работа (1), изменения внутренней энергии (2), теплота (3) для сополимера этилена и октена низкой плотности; б – энергетические (1, 1') и тепловые (2, 2') эффекты для сополимера этилена и октена низкой плотности (1, 2), а также ПЭНП (1', 2').

также инверсия знака энергетических изменений. Известно [8], что она обусловлена различием знаков внутри- и межмолекулярных составляющих внутренней энергии и возможна только для каучуков с отрицательным температурным коэффициентом невозмущенных размеров макромолекул. Для типичных эластомеров такая инверсия обнаруживается в области  $\lambda_U = 1.3–2.2$ , при этом ее значение уменьшается с увеличением абсолютного значения энергетической составляющей. В исследуемом сополимере инверсия внутренней энергии наблюдается при  $\lambda_U = 1.75$ , тогда как ее рассчитанное по уравнению (4) значение составляет 1.07.

### *Большие деформации*

При дальнейшем растяжении, соответствующем пологому участку на кривой σ–ε, изменения термодинамических параметров достаточно равномерны (рис. 4а). Эта область характеризуется

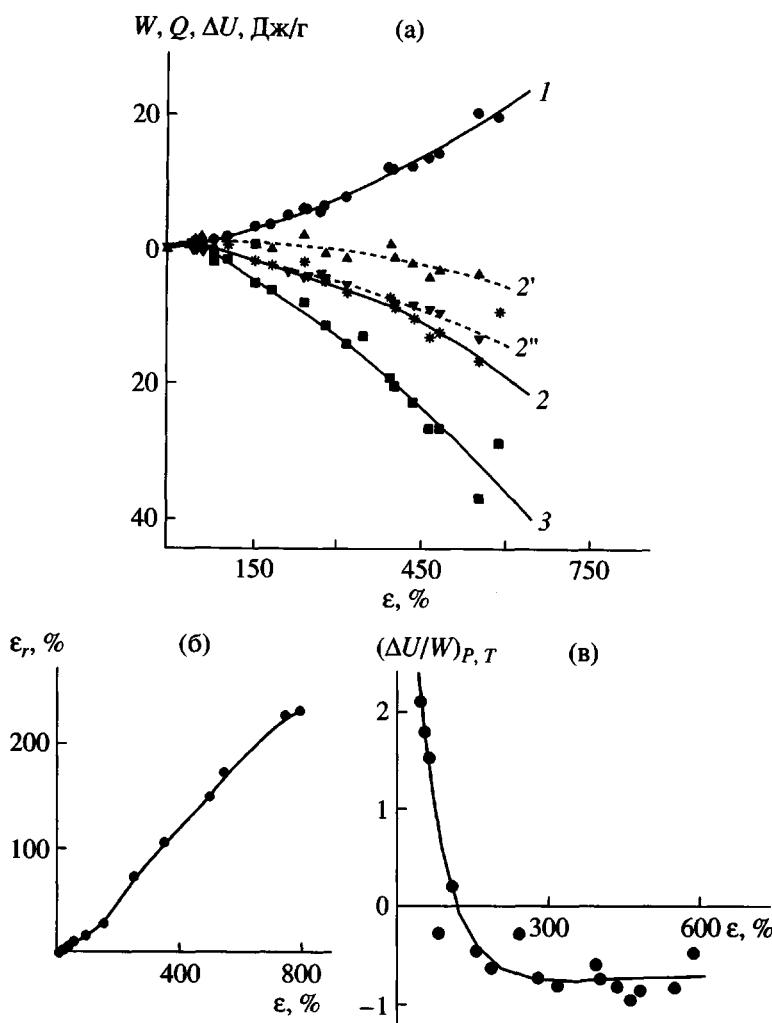


Рис. 4. Деформационные зависимости термодинамических параметров растяжения при больших деформациях сополимера этилена и октена низкой плотности. а: 1 – работа, 2, 2', 2'' – изменения внутренней энергии, суммарные (2), межмолекулярные (2'), конформационные (2''), 3 – теплота; б: остаточные деформации, в: – доля энергетических изменений  $(\Delta U/W)_{P, T}$ .

появлением остаточных деформаций, достигающих 200% при растяжении на 600% (рис. 4б). Во всей области происходит выделение тепла и понижение внутренней энергии.

Отрицательное значение имеет также параметр  $(\Delta U/W)_{P, T}$  (рис. 4в), представляющий долю энергетических изменений. На основании обработки полученных результатов в соответствии со статистической теорией высокоэластичности по соотношениям (1) и (2) были определены энергетическая составляющая  $(\Delta U/W)_{V, T}$  – доля внутримолекулярных (конформационных) энергетических изменений и температурный коэффициент невозмущенных размеров молекул. Эти параметры также как и в ПЭ отрицательны. Сопоставление полученных величин с параметрами для ПЭНП показало, что сополимер характеризуется

более отрицательными значениями данных параметров (значения  $(\Delta U/W)_{V, T}$  соответственно равны  $-0.45$  и  $-0.65$ , а  $Td\ln\langle r^2 \rangle_0/dT \times 10^3$   $-1.53$  и  $-2.18$ ). В гомо-ПЭ отрицательное значение энергетической составляющей обусловлено более выгодным энергетическим положением растянутых цепей по сравнению с исходными. Очевидно, такое положение сохраняется и в присутствии боковых цепей сополимера, влияние которых приводит к увеличению конформационного барьера, на что указывает повышение абсолютных величин  $(\Delta U/W)_{V, T}$  и, соответственно,  $Td\ln\langle r^2 \rangle_0/dT$  в сополимере по сравнению со значением для ПЭНП. Такое увеличение свидетельствует о большем энергетическом различии транс- и гош-конформаций в сополимере и вполне согласуется с наличием октеновых разветвлений.

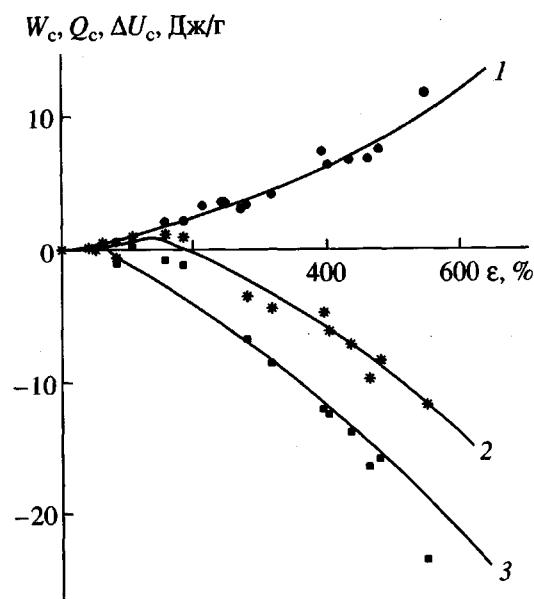


Рис. 5. Деформационные зависимости работы (1), изменений внутренней энергии (2) и теплоты (3) за полный цикл деформации сополимера этилена и октена низкой плотности.

Таким образом, ясно, что падение внутренней энергии при деформации сополимера в значительной степени следует связывать с отрицательной величиной энергетической составляющей.

Из рис. 4в видно, что в области деформаций 150–600%  $(\Delta U/W)_{P,T}$  не зависит от степени растяжения, что свидетельствует либо о ее внутримолекулярной природе, т.е. отсутствии межмолекулярных эффектов, либо о том, что возникающие межмолекулярные эффекты сложны и противоположны по знаку, и их суммарная величина оказывается незначительной.

На основании полученного значения  $(\Delta U/W)_{V,T}$  по соотношениям (5) и (6) были определены деформационные зависимости внутри- и межмолекулярных энергетических эффектов. Результаты показали, что обычно наблюдаемые положительные изменения межмолекулярных энергетических эффектов обнаруживаются лишь на начальной стадии деформации сополимера (рис. 4а), с увеличением растяжения они становятся отрицательными. Такой эффект свидетельствует о возрастании степени упорядочения системы. Это подтверждается анализом изменения термодинамических параметров за полный цикл деформации, состоящий из растяжения и сокращения (рис. 5). Видно, что уменьшение внутренней энергии за цикл наблюдается во всей исследованной области за исключением начальных деформаций, где при-

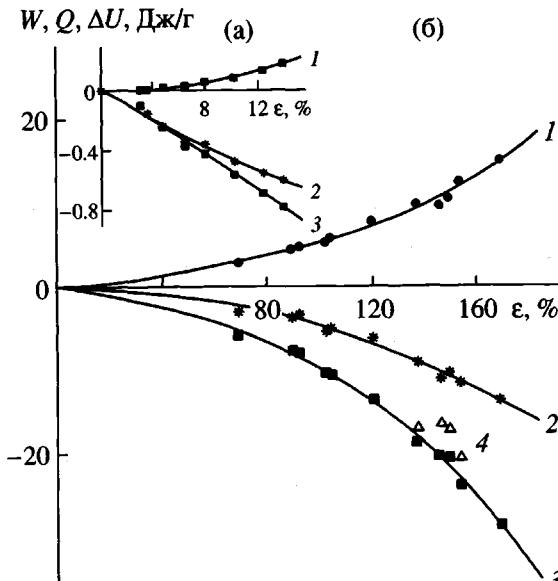


Рис. 6. Деформационные зависимости работы (1), изменений внутренней энергии (2) и теплоты (3, 4) при повторном растяжении (1–3) и сокращении (4) сополимера этилена и октена низкой плотности в области малых (а) и больших (б) деформаций.

чиной повышения внутренней энергии является разрушение исходной структуры сополимера. Следовательно, падение внутренней энергии при растяжении сополимера в основном обусловлено отрицательной энергетической составляющей, что указывает на конформационную природу его упругости. Вклад межмолекулярных изменений менее значителен. Это свидетельствует о том, что в области больших деформаций основную роль играют аморфные области.

#### Повторные деформации

При повторном растяжении значения тепловых и энергетических эффектов отрицательны даже в области малых деформаций (рис. 6а). Такие изменения знака теплового эффекта в растянутых образцах по сравнению с исходными обнаруживаются и в ТПЭ [6, 7], но не встречаются при исследовании классических эластомеров. Для ТПЭ они объясняются разрушением непрерывной сетки, образованной жесткими доменами, уже в начале растяжения. Очевидно, и в исследованном сополимере подобную инверсию следует связывать с разрушением и перестройкой образованной кристаллитами сетчатой структуры. Об этом свидетельствует также наличие довольно значительной остаточной деформации (рис. 4б).

Необходимо отметить, что при повторном растяжении значения всех параметров (а тепловых

эффектов в особенности) оказываются значительно выше, чем в ходе первичной деформации (рис. 6б). Такие изменения могут указывать на структурные преобразования, происходящие при первичном растяжении. Однако увеличение степени кристалличности не наблюдается. Это доказывают результаты, полученные при сокращении образца после его выдержки в растянутом до 140–150% состоянии в течение 50 ч. Измеренные эффекты сокращения (рис. 6б) по абсолютной величине не только не превышают теплоту растяжения (как следовало бы ожидать в случае кристаллизации при отжиге), но они оказываются заметно ниже. Полученные данные плохо согласуются также с моделью деформации, предложенной в работе [5], основными процессами в которой являются “отрыв и присоединение” кристаллитов. С нашей точки зрения, при такой модели существенных энергетических изменений происходить не должно вследствие взаимной компенсации предлагаемых процессов. Для выяснения характера преобразований, происходящих при деформации сополимера, необходимы прямые структурные наблюдения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные механотермические исследования показали, что деформационное поведение низкокристаллического этилен-октенового сополимера с плотностью 0.866 аналогично поведению термопластичных эластомеров. При этом на начальной стадии растяжения происходит разрушение исход-

ной сетчатой структуры. Область больших деформаций контролируется в основном изменениями, происходящими в аморфных областях, где главную роль играют внутримолекулярные конформационные изменения. Характер межмолекулярных эффектов свидетельствует о протекании процесса структурирования невысокого порядка.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Drent E., Broekhoven J.A.M., Doyle M.J. // *J. Organomet. Chem.* 1991. V. 417. № 3. P. 205.
2. McFaddin D.C., Russell K.E., Wu G., Heyding R.D. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1993. V. 31. № 3. P. 175.
3. Mathot B.F., Scherrenberg R.L., Pijpers M.F.J., Bras W. // *J. Therm. Anal.* 1996. № 8. V. 46. P. 681.
4. Bensason S., Minick J., Moft A., Chum S., Hiltner A., Baer E. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1996. V. 34. № 7. P. 1301.
5. Bensason S., Stepanov E.V., Chum S., Hiltner A., Baer E. // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 8. P. 2436.
6. Godovsky Yu.K., Bessonova N.P. // *Colloid. Polym. Sci.* 1989. V. 267. № 5. P. 414.
7. Godovsky Yu.K., Bessonova N.P. // *Thermochim. Acta.* 1994. V. 247. № 1. P. 19.
8. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
9. Годовский Ю.К., Бессонова Н.П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 2731.

## Entropy and Energy Effects upon Deformation of a Rubbery Ethylene–Octene Copolymer

Yu. K. Godovsky and N. P. Bessonova

*Karpov Institute of Physical Chemistry, Russian Federal Research Center,  
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia*

**Abstract**—The mechanism of formation of elastic properties of a low-crystallinity ethylene–octene copolymer as a representative of the new class of nanoelastomers was considered. Based on the analysis of the deformation thermodynamics, intra- and intermolecular entropy and energy contributions, and temperature coefficients for unperturbed molecular dimensions were determined. It was shown that the region of large deformations is determined by conformational changes in amorphous regions. Intermolecular effects suggest the degradation of the network structure in the beginning of stretching and additional low-order structuring upon further deformation.