

УДК 541.64:539(2+3):547.313.2

## ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ДЕФОРМАЦИЮ В ТОЧКЕ ТЕКУЧЕСТИ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА, КРИСТАЛЛИЗУЕМЫХ ИЗ РАСТВОРА

© 2005 г. Р. О. Сироткин

Казанский государственный энергетический университет  
420066 Казань, ул. Красносельская, 51Поступила в редакцию 11.02.2004 г.  
Принята в печать 19.10.2004 г.

Исследовали структуру и механические свойства трех образцов сополимеров этилена, которые получали кристаллизацией из раствора декалина. Было показано, что в пределе текучести наблюдается переход, обусловленный ориентацией ламелей в кристаллитах. Температура этого перехода уменьшается с ростом межламелярного расстояния и повышается с увеличением степени кристалличности.

Понимание взаимосвязи структуры и предельных механических свойств полимеров важно для определения конкретных областей их практического использования. Одно из фундаментальных явлений, наблюдавшихся при деформации, – существование предела текучести, характерного как для многих неполимерных материалов (например, металлов), так и для кристаллических полимеров. Его природа в полимерных материалах в значительной степени определяется их надмолекулярной структурой.

В течение многих лет значительные усилия исследователей были направлены на то, чтобы определить то влияние, которое оказывают морфологические факторы на поведение текучести таких кристаллических полимеров, как полиэтилен и сополимеры этилена. Однако при попытках установить корреляции между структурой и свойствами возникает ряд трудностей. Одна из основных проблем состоит в том, что затруднительно варьировать структурные параметры независимо друг от друга. Например, изменение ММ или появление у полимера ответвлений от основной макромолекулярной цепи (либо изменение количества или качества ответвлений) могут вызвать изменение степени кристалличности полимеров, получаемых при одинаковых же температурах. В то же время при использовании различных видов термической обработки при формировании (например,

мер, медленное или быстрое охлаждение) изменяется толщина кристаллов и степень кристалличности.

Задача настоящей работы – изучение деформации, соответствующей пределу текучести, для трех сополимеров этилена и 1-гексена в широком диапазоне температур, а также исследование влияния на нее степени кристалличности и межламелярного расстояния.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Объекты исследования

Исследовали поли(этилен-1-гексен) трех видов, различающихся как по содержанию бутиловых ответвлений, так и по ММ. Их характеристики даны в табл. 1. Материалы были произведены “British Petroleum Chemicals Ltd.” и поставлены в виде гранул. Приведенные в табл. 1 характеристи-

**Таблица 1.** Характеристики сополимеров этилена и 1-гексена

Материал	$M_w \times 10^{-5}$	$M_n \times 10^{-4}$	Содержание боковых ответвлений, мол. %	Степень кристалличности, мас. %	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$
А	1.26	3.03	2.1	37.0	0.920
Б	2.06	1.29	0.6	51.8	0.938
В	1.38	–	–	64.7	0.955

E-mail: r\_sirotkin@mail333.com (Сироткин Ростислав Олегович).

тики предоставлены производителем, за исключением значений степени кристалличности, которые были определены в настоящем исследовании. Декалин, используемый в качестве растворителя, предоставлен "Aldrich Chemical Co., Inc".

Образцы кристаллизовали из раствора в декалине при начальных концентрациях раствора 40–100 мас. %. Кристаллизация из раствора позволила варьировать высоту ламелей и степень кристалличности полимера независимо друг от друга.

Метод приготовления образцов основан на процедуре, разработанной ранее Darras с сотрудниками [1] для получения пленок сополимера этилена и 1-бутена из раствора в декалине. В настоящей работе раствор сополимера этилена и 1-гексена в декалине отливали в стальную форму для литья под давлением с гнездами в виде дисков.

#### *Методы исследования*

Измерения методом ДСК выполняли на приборе "Perkin-Elmer" (series 7). Типичная масса образца составляла ~10 мг. Точность измерения температуры 0.2°C. Калориметрическая точность ±1%.

Для каждого материала проводили по пять измерений.

Кривые плавления получали при скорости нагревания 10 град/мин (что, как сообщалось [2–4], является хорошим компромиссом между сведением к минимуму термического запаздывания плавления и предотвращением процессов плавления и рекристаллизации). Калориметр был калиброван с использованием образца индия высокой чистоты.

Степень кристалличности и температуру плавления определяли с помощью ДСК. Значения степени кристалличности находили путем отнесения энталпии плавления образцов к энталпии плавления совершенного кристалла ПЭ бесконечной длины,  $\Delta H_m^0 = 290$  Дж/г [3].

Большие периоды измеряли методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Эксперименты проводили на станции 2.1 источника синхротронного излучения в Даресбури (Великобритания). Использовали образцы сополимеров

этилена и 1-гексена, полученные при трех различных концентрациях раствора (40, 70 и 100 мас. %). Пучок излучения имел длину волны рентгеновского излучения  $\lambda = 0.154$  нм. Интенсивность рассеяния под малым углом фиксировали с помощью детектора, расположенного на расстоянии 3.5 м от образца. Полученные экспериментальные данные были скорректированы с тем, чтобы учесть фоновое рассеивание и неоднородную чувствительность детектора [5].

Толщину ламели  $L_c$  вычисляли, используя значения объемной доли кристаллической фазы  $\Phi$  и большого периода  $D$

$$L_c = \Phi D$$

Длину складки  $l$  затем вычисляли в допущении, что макромолекулярные цепи повернуты по отношению к нормали к поверхности складывания на угол 34.5° [6, 7].

Механические характеристики сополимеров измеряли на стандартных образцах в диапазоне -80...+80°C при скорости деформации  $1.103 \times 10^{-2}$  с<sup>-1</sup>. Ранее [8] было найдено, что значение коэффициента Пуассона для материалов А и Б составляет ~0.4. В данной работе это значение было принято в дальнейшем для расчета значений истинного предела текучести и деформации в точке текучести. Предел текучести находили либо как максимум на кривой сила –  $f$  удлинение, либо используя метод Bgeleton–Considére [9]. Деформацию, соответствующую пределу текучести, определяли с относительной погрешностью, не превышающей 5%.

#### **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Результаты, полученные нами ранее [10] методами ДСК и малоуглового рентгеновского рассеяния, показывают, что все три материала характеризуются уменьшением степени кристалличности и увеличением длины складки при повышении концентрации полимера в исходном растворе.

Толщину некристаллического межламельного слоя  $L_a$  определяли как разницу между значениями большого периода и толщиной ламелей. Полученные результаты приведены на рис. 1. Как видно, значения межламельной толщины (расстояния между ламелями) для материала А,

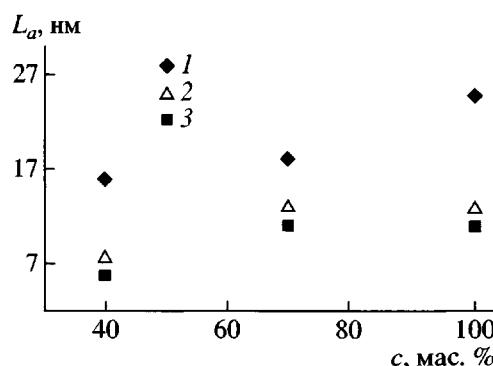


Рис. 1. Изменение межламелярного расстояния  $L_a$  в зависимости от концентрации раствора  $c$  для материалов А (1), Б (2) и В (3).

имеющего малую плотность, в 1.5–2.5 раза выше, чем для двух других. Вследствие этого вероятность контакта между поверхностями двух соседних ламелей в материале А должна быть меньше (вероятность интерпретируется как число точек, в которых соседние ламели касаются друг друга, на единицу площади ламелярной поверхности). Ранее оценка площади контакта между ламелями была дана Andrews [11]. Он предположил, что она равна  $L^2 A$ , где  $A$  – общая площадь ламелярной поверхности,  $L$  – степень кристалличности (массовая доля) плюс содержание переходной фазы (между кристаллической и аморфной фазами). Таким образом, согласно Andrews, рост степени кристалличности (что, как видно из приведенных выше данных, сопровождается уменьшением межламелярного расстояния) должен вести к резкому увеличению площади контакта между ламелями. Поэтому материалы с более высокой степенью кристалличности должны обладать более высокой площадью межламелярного контакта и соответственно большим уровнем межмолекулярного взаимодействия и его влияния на деформационные характеристики.

Результаты измерения зависимости деформации в точке текучести от температуры для материалов А, Б и В представлены на рис. 2. Как видно, величина деформации в точке текучести возрастает с увеличением концентрации растворов. Полученные результаты также показывают, что деформация в точке текучести в целом увеличивается с повышением температуры. Однако градиент увеличения деформации с ростом температуры становится больше после определенной температуры, которую можно рассматривать как

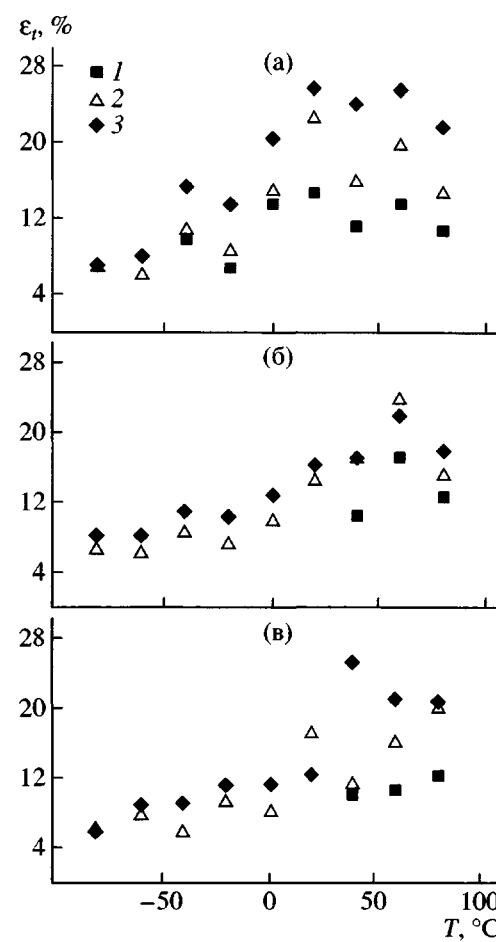


Рис. 2. Деформация в точке текучести  $\epsilon_t$  как функция температуры для материалов А (а), Б (б) и В (в). Концентрация раствора 40 (1), 70 (2) и 100 мас. % (3).

температуру перехода  $T_\epsilon$ . В табл. 2 приведены значения температуры перехода  $T_\epsilon$  для нескольких значений концентрации. Эту величину определяли как температуру, при которой происходит

Таблица 2. Температура переходов, найденная из графиков зависимости деформации в точке текучести от температуры

Материал	Концентрация, мас. %	$T_\epsilon$ , °C
А	40	-20
	70	-20
	100	-60
Б	40	-
	70	0
	100	-20
В	40	-
	70	0
	100	+20

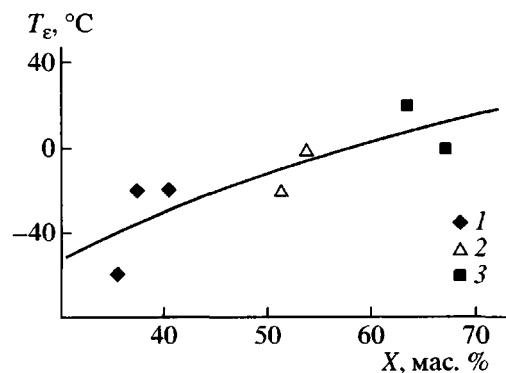


Рис. 3. Изменение  $T_e$  в зависимости от степени кристалличности  $X$  для материалов А (1), Б (2) и В (3).

наибольшее изменение значения деформации в точке текучести. Результаты показывают, что в целом наблюдается повышение температуры перехода  $T_e$  с ростом степени кристалличности (рис. 3). Тем не менее, необходимо отметить, что указанную температуру не всегда можно надежно измерить.

В работе [12] температурную зависимость деформации в точке текучести измеряли при двух скоростях деформации ( $2.08 \times 10^{-3}$  и  $8.33 \text{ с}^{-1}$ ) для образцов, кристаллизуемых из расплава (материалов А и Б), а также двух видов ПЭВП. В этой работе были обнаружены подобные переходы на зависимости деформации от температуры для всех исследованных материалов.

В дополнение к механическим испытаниям был также проведен анализ большеуглового рассеяния рентгеновских лучей [12]. Результаты, полученные этим методом, показали, что выше температуры перехода происходит ориентация ламелей в направлении приложенного напряжения до момента образования шейки. Также было найдено, что ниже температуры перехода ориентация ламелей, предшествующая образованию шейки, отсутствует. Как было показано ранее, наименее кристалличный материал А имеет наибольшие значения межламелярного расстояния  $L_a$ , в то время как для наиболее высококристалличного материала В характерны наименьшие значения  $L_a$ . В таком случае кристаллические ламили способны вращаться, лишь слабо ограничивая движение друг друга при увеличении степени кристалличности с уменьшением концентрации. Это утверждение подтверждается данными рис. 4,

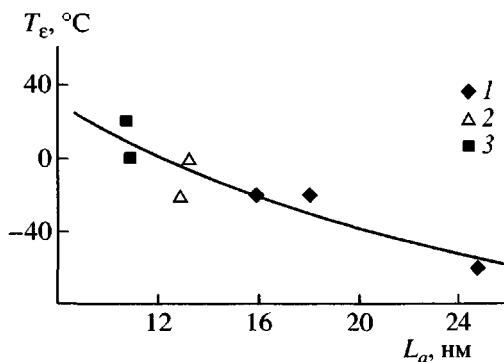


Рис. 4. Изменение  $T_e$  в зависимости от межламелярного расстояния  $L_a$  для материалов А (1), Б (2) и В (3).

из которых видно, что  $T_e$  в целом уменьшается с ростом межламелярного расстояния, т.е. ориентация ламелей в материале, характеризуемом наименьшей степенью кристалличности, начинается при более низких температурах.

Таким образом, для сополимеров этилена и 1-гексена было показано наличие перехода в зависимости деформации в точке текучести от температуры, обусловленного ориентацией ламелей в материалах. Оценка влияния степени кристалличности (и, как следствие, межламелярного расстояния) на температуру этого перехода показала, что  $T_e$  в целом уменьшается с ростом межламелярного расстояния и повышается с увеличением степени кристалличности. Данный эффект должен в значительной степени определяться соответствующим изменением уровня межмолекулярного взаимодействия.

Автор хотел бы выразить большую благодарность Dr. Nicholas Brooks (Faraday Plastics, Rapra Technology Ltd., Шобури, Шропшир, Великобритания) за его помощь и руководство на всем протяжении настоящего исследования. Автор также хотел бы поблагодарить Dr. Christine Adams и Dr. Paul Unwin (IRC in Polymer Science and Technology, Leeds University, Великобритания) за помощь в проведении экспериментов методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Darras O., Seguela R., Rietsch F. // J. Polym. Sci. B. 1992. V. 30. № 4. P. 349.

2. Brooks N.W., Ghazali M., Duckett R.A., Unwin A.P., Ward I.M. // Polymer. 1999. V. 40. № 4. P. 821.
3. Darras O., Seguela R. // Polymer. 1993. V. 34. № 14. P. 2946.
4. Tsui S.W., Duckett R.A., Ward I.M., Bassett D.C., Olliey R.H., Vaughan A. // Polymer. 1992. V. 33. № 21. P. 4527.
5. Blundell D. I. // Polymer. 1978. V. 19. № 11. P. 1258.
6. Bassett D.C., Hodge A.M. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1978. V. 359. № 1696. P. 121.
7. Bassett D.C., Hodge A.M. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1981. V. 377. № 1768. P. 25.
8. Brooks N.W., Duckett R.A., Ward I.M. // J. Polym. Sci. B. 1998. V. 36. № 12. P. 2177.
9. Brooks N.W., Duckett R.A., Ward I.M. // Polymer. 1992. V. 33. № 9. P. 1872.
10. Sirotkin R.O., Brooks N.W. // Polymer. 2001. V. 42. № 8. P. 3791.
11. Andrews E.H. // Pure and Appl. Chem. 1972. V. 31. № 1. P. 91.
12. Brooks N.W., Unwin A.P., Duckett R.A., Ward I.M. // J. Polym. Sci. 1997. V. 35. № 4. P. 545.

## The Effect of Supramolecular Structure on the Yield Strain of Ethylene Copolymers Crystallized from Solution

R. O. Sirotkin

Kazan State University of Power Engineering,  
ul. Krasnosel'skaya 51, Kazan, 420066 Tatarstan, Russia

**Abstract**—The structure and mechanical properties of three samples of ethylene–1-hexene copolymers prepared by crystallization from a decalin solution were studied. It was shown that a transition due to orientation of lamellae in crystallites was observed at the yield point. The temperature of this transition decreases as the interlamellar distance grows and increases with the degree of crystallinity.