

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2005, том 47, № 8, с. 1545–1550

УДК 541.64:539.3:547.313.2

СПЕЦИФИКА РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ И ДЕФОРМАЦИИ В СОПОЛИМЕРАХ ЭТИЛЕНА И 1-ГЕКСЕНА, КРИСТАЛЛИЗУЕМЫХ ИЗ РАСТВОРА

© 2005 г. Р. О. Сироткин, О. С. Сироткин

Казанский государственный энергетический университет
420066 Казань, ул. Красносельская, 51

Поступила в редакцию 23.06.2004 г.

Принята в печать 23.03.2005 г.

Три сополимера этилена и 1-гексена, закристаллизованные из раствора в декалине, были подвергнуты структурному и механическому анализу. Показано наличие корреляции между температурой перехода в точке текучести T_c и температурой β -релаксационного перехода T_β . Высказано предположение, что подобная корреляция обусловлена процессом межламелирного сдвига, предполагающим преодоление сил межмолекулярного взаимодействия.

ВВЕДЕНИЕ

Общепризнанным является тот факт, что для полиэтилена низкой и средней плотности характерны три значительных релаксационных перехода, которые обозначены как α , β и γ [1].

В ПЭВП β -релаксационный переход обычно отсутствует. Кроме того, при определенных условиях α -релаксационный переход у этого вида ПЭ иногда состоит из двух релаксационных переходов, обозначаемых как α и α' [2, 3].

Температура β -перехода примерно равна комнатной температуре или немного ниже ее; этот релаксационный переход проявляется в разветвленных полимерах. Более ранние исследования [4] показали, что высота пика β -релаксационного перехода уменьшается при увеличении степени кристалличности. β -Релаксационный переход обычно связывают с движением сегментов некристаллической фазы, т. е. либо аморфной фазы, либо межфазной области на границе раздела между аморфной и кристаллической фазами.

Popli с сотрудниками [5] удалось показать, что β -релаксационный переход является следствием

релаксации структурных звеньев цепей макромолекул, расположенных в межфазной области. Stachurski и Ward [6–8], а также Matthews с сотрудниками [9, 10] провели большую работу по изучению различных видов ПЭ, приготовленных различными способами, и заключили, что β -релаксационный переход связан с межламелярным сдвигом. Другие авторы [11–13] высказали предположения, что β -релаксационный переход представляет собой стеклование в разветвленных полимерах (низкой плотности) (например, Андрианова [11] полагает, что поскольку и β -, и γ -релаксационные переходы связаны с движениями в аморфных областях, за стеклование могут быть приняты температуры любого из этих переходов), хотя общепризнано, что в линейном ПЭ γ -релаксационный переход является процессом основного стеклования.

Предположение, что межфазные области на границе раздела кристаллической и аморфной фаз участвуют в β -релаксационном процессе, означает, что морфология ламелярной поверхности должна оказывать на него определенное влияние.

Ранее было показано [14–19], что для ПЭ характерны два предела текучести при деформации растяжения. Brooks с сотрудниками [14, 16, 17] по-

E-mail: r_sirotkin@mail333.com (Сироткин Ростислав Олегович).

Таблица 1. Характеристики сополимеров этилена и 1-гексена*

Образец	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	Содержание ответвлений, мол. %	Степень кристалличности, мас. %	Плотность, г/см ³
А	126	30.3	2.1	37	0.920
Б	206	12.9	0.6	52	0.938
В**	138	-	-	65	0.955

* Предоставлены "British Petroleum Chemical Ltd.", кроме значений степени кристалличности, найденных в процессе настоящего исследования.

** ПЭВП.

казал, что деформация до первого предела текучести полностью обратима. Первый предел текучести характеризует начало "временной пластической деформации", т.е. деформация далее первого предела текучести, по крайней мере частично, обратима в течение нескольких дней. Названные авторы связали первый предел текучести с межламелярным сдвигом, в то время как при втором пределе текучести ламели разрушаются посредством сдвига вдоль макромолекулярных цепей. Межламелярный сдвиг, как и сдвиг вдоль макромолекулярных цепей, подразумевает преодоление межмолекулярных ван-дер-ваальсовых связей между фрагментами макромолекул, находящихся на поверхности сдвигающихся относительно друг друга ламелей. Однако в данном случае по сравнению со сдвигом вдоль макромолекулярных цепей энергия межмолекулярного взаимодействия слабее вследствие того, что расстояние между взаимодействующими фрагментами макромолекул на поверхности ламелей больше, чем в их объеме (из-за наличия прослойки аморфной фазы между ламелями, а также неровностей ламелярных поверхностей, препятствующих их более тесному контакту). Если это так, то морфология ламелярной поверхности должна также оказывать влияние и на деформационные характеристики. Более того, должна существовать корреляция между деформационными характеристиками и параметрами, описывающими β-релаксационный процесс.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследовали три вида полиэтилен-1-гексена, различающихся по содержанию бутильных ответвлений и ММ; их характеристики приведены в табл. 1. Материалы были про-

изведены и поставлены "British Petroleum Chemicals Ltd." в виде гранул. В дальнейшем они обозначаются как образцы А, Б и В. Декалин ("Aldrich Chemical Co., Inc.") использован в качестве растворителя.

Метод подготовки исследуемых в настоящей работе образцов основан на процедуре, разработанной ранее Darras с сотрудниками [18] для получения пленок ПЭ из раствора в декалине. В настоящей работе раствор сополимера в декалине отливали в диски посредством специально изготовленной стальной формы для литья под давлением.

Материалы кристаллизовали из раствора в декалине при начальных концентрациях раствора 40–100 мас.%. Кристаллизация из раствора позволила варьировать длину складки макромолекулярных цепей, образующих ламель, и степень кристалличности исследуемых полимеров.

Метод ДСК применяли, чтобы найти величины степени кристалличности и температуры плавления. Результаты ДСК использовали в дальнейшем совместно со значениями толщины ламелей, получаемых методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей для определения значений свободной энергии поверхности складывания.

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния измеряли значения больших периодов, которые применяли для установления толщины ламели и межламелярного расстояния.

Механический анализ проводили следующим образом. Гантелеобразные образцы полимеров А, Б и В подвергали деформации растяжения в диапазоне $-80\ldots+80^\circ\text{C}$ при скорости деформации $1.103 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Точку текучести определяли либо как максимум на кривой растяжения, либо с использованием метода Brereton–Considére [20]. Ис-

тинный предел текучести и деформацию в точке текучести рассчитывали, принимая коэффициент Пуассона равным 0.4 [21].

Динамический ТМА использовали для испытаний исследуемых материалов методом трехточечного изгиба при частоте 3.6 Гц. Температуру β -переходов T_β находили из температурной зависимости модуля потерь E'' с помощью методики [22]. Каждую из кривых аппроксимировали методом наименьших квадратов, используя три гауссовые функции, соответствующие трем релаксационным переходам.

Более подробно применяемые в настоящей работе методы исследования изложены в работах [23–25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения релаксационных переходов в изучаемых полимерных материалах были частично описаны ранее [23, 26]. Однако в свете того, что межламелярный сдвиг играет очень важную роль в процессе деформации ПЭ и его сополимеров, а также того, что кристаллизация сополимеров из раствора приводит к изменению состояния ламелярной поверхности, представляется интересным более детально рассмотреть β -релаксационный переход и соотнести его с другими деформационными характеристиками.

Полученные методами ДСК и малоуглового рентгеновского рассеяния результаты показывают, что при повышении концентрации полимера в исходном растворе все три образца показывают уменьшение степени кристалличности и увеличение длины складки (рис. 1) [24, 25].

Изменение состояния ламелярной поверхности складывания в определенной мере может быть охарактеризовано изменением свободной поверхностной энергии данной поверхности. Ранее [27] при сравнении кристаллизуемых из раствора сополимеров этилена и 1-бутена, характеризующихся различным содержанием звеньев 1-бутена, Darras и Seguela обнаружили, что свободная энергия ламелярной поверхности возрастает практически линейно с увеличением содержания боковых ответвлений. Указанные авторы предположили, что линейные цепи более склонны к упорядоченному складыванию цепей по сравнению с разветвленными макромолекулярными цепями. Они также пришли к выводу о том, что чем выше содержание в цепи звеньев с ответвлениями,

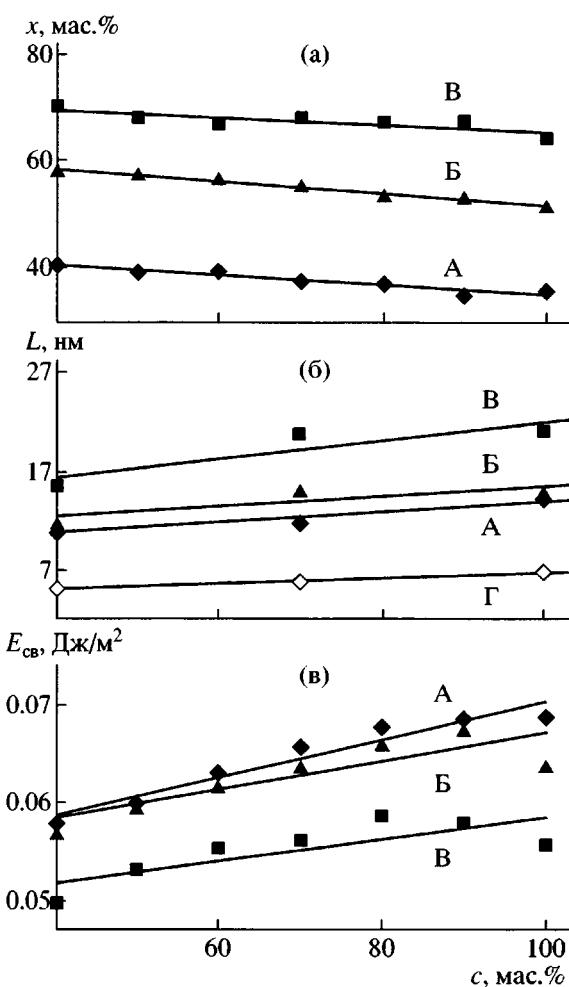


Рис. 1. Влияние концентрации раствора c , из которого проводили кристаллизацию образцов А–В, на степень кристалличности x (а), длину складки ламелей L (б) и удельную свободную энергию ламелярной поверхности E_{cv} (в). Образец Г – тонкие ламели полимера А.

ми, тем меньше упорядоченность поверхностей складывания.

Результаты измерения свободной энергии ламелярной поверхности приведены на рис. 1в как функция концентрации исходного раствора. Видно, что для всех трех образцов свободная поверхностная энергия в целом падает с уменьшением концентрации раствора. Содержащий наибольшее количество ответвлений образец А характеризуется самыми высокими значениями свободной энергии ламелярной поверхности складывания. Таким образом, полученные и представленные в настоящей работе результаты определения значений свободной энергии ламелярной поверхности складывания подтверждают результаты Darras и Seguela. Поэтому разумно предположить, что

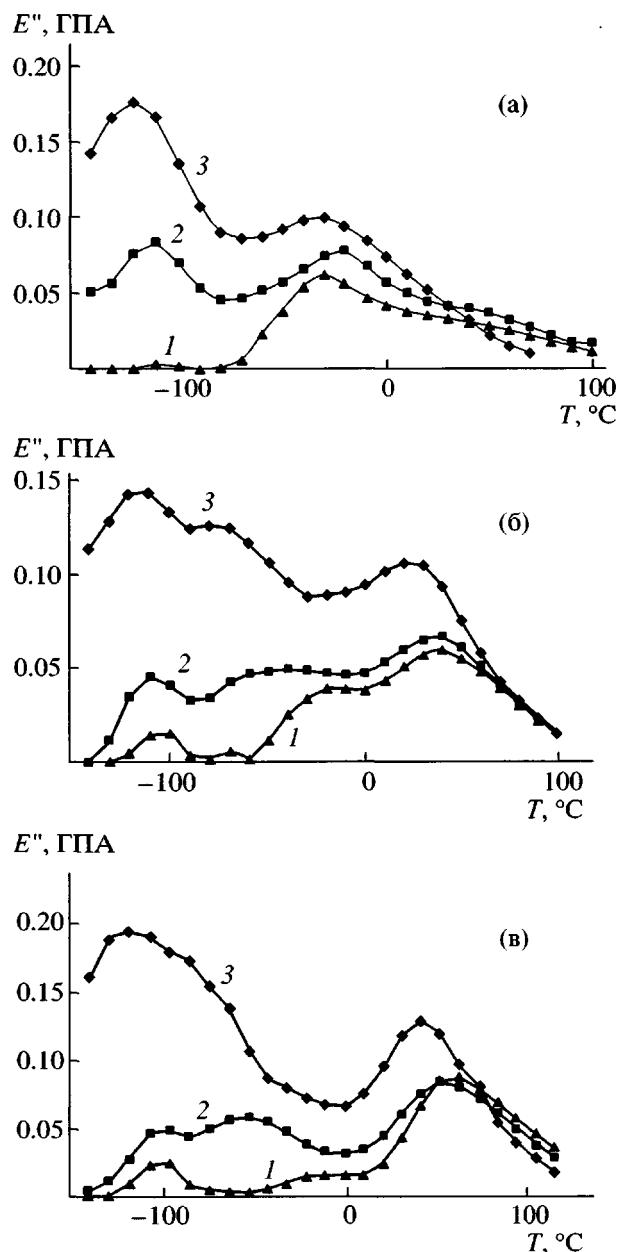


Рис. 2. Температурная зависимость модуля потерь образцов А (а), Б (б) и В (в), полученных кристаллизацией из расплава (1) и из растворов в декалине с концентрацией 70 (2) и 40 мас.% (3).

уменьшение концентрации раствора и содержания ответвлений способствуют преимущественному упорядоченному складыванию макромолекулярных цепей, в то время как увеличение концентрации раствора и содержания ответвлений приводят к противоположному эффекту.

Температурные зависимости модуля потерь E'' , которые были использованы для определения температуры β -релаксационных переходов для полимеров А, Б и В, представлены на рис. 2.

Ранее [25, 28] при анализе температурной зависимости деформации сополимеров этилена и 1-гексена было обнаружено наличие перехода в точке текучести; этот переход, обозначенный T_ϵ , обусловлен ориентацией ламелей, сопровождающейся межламелярным сдвигом. Было показано возрастание T_ϵ с увеличением степени кристалличности, что должно в значительной степени определяться соответствующим изменением уровня межмолекулярного взаимодействия.

Вследствие того, что переход при T_ϵ и β -релаксационный переход, по-видимому, обусловлены межламелярным сдвигом, разумно ожидать корреляции между ними. В частности, ранее Brooks [29] провел динамический ТМА образцов ПЭ, кристаллизуемых из расплава. Температуры β -перехода, полученные для образцов А и Б, в целом соответствовали температурам переходов, найденным из температурной зависимости деформации в точке текучести. Однако переход при T_ϵ также имеет место в случае линейного ПЭВП, где четко выраженный β -переход не наблюдался.

Результаты настоящей работы (табл. 2) свидетельствуют о том, что в целом существует корреляция между T_ϵ и T_β для полученных из расплава образцов Б и В, а также полимера А, закристаллизованного из 40% и 70%-ных растворов, в то время как во всех других случаях подобной корреляции нет. Как представляется, такое расхождение является следствием разницы в используемых величинах деформации при проведении испытаний на растяжение и методом динамического ТМА. Значения T_ϵ были получены при деформациях на ~2 порядка больших, чем деформации, используемые для измерения T_β . Подобная разница может приводить к тому, что при малых деформациях межламелярный сдвиг не всегда будет сопровождаться ориентацией ламелей в направлении приложенного напряжения. Brooks с сотрудниками было показано [17], что ориентация ламелей происходит только при первом пределе текучести, т. е. при гораздо больших значениях деформации, чем применяемые при использовании метода динамического ТМА. Результаты для полимера А указывают на то, что существует довольно хорошая корреляция между T_ϵ и T_β для образцов, полученных из растворов с концентрацией 40 и 70 мас.%. Однако для материала А, кристаллизуемого из расплава, T_ϵ значительно ниже по сравнению с двумя образцами другой концентрации, в то время как T_β значительно не изменяется.

Ранее было найдено [25], что значения межламелярного расстояния для полимера А, кристаллизуемого из расплава, намного выше по сравнению с тем же полимером, кристаллизуемым из растворов концентрацией 40 и 70 мас.% (рис. 3). Поэтому представляется, что в материале, кристаллизуемом из расплава, ламелям легче вращаться (поскольку они создают меньше препятствий друг для друга), чем в материалах, кристаллизуемых из раствора. Как следствие, большая степень свободы при вращении ламелей может привести к тому, что их ориентация происходит при более низких температурах; это подразумевает уменьшение T_ϵ . Близость значений T_β для материала А, кристаллизуемого из раствора и расплава, по-видимому, является следствием двух факторов. Первый – большее межламелярное расстояние, характерное для полимера А в целом (по сравнению с образцами Б и В), сводящее к минимуму вероятность контакта между соседними ламелями. Более высокое межламелярное расстояние в свою очередь сводит к минимуму влияние морфологии ламелярной поверхности на межламелярный сдвиг, связанный с T_β . Как следствие, в случае полимера А величина T_β не меняется с изменением концентрации. Еще один фактор, способный объяснить постоянство значений T_β для материала А – наличие двух популяций ламелей; вторичные ламели, располагающиеся между более толстыми первичными ламелями, затрудняют сдвиг первичных ламелей и сводят к минимуму влияние морфологии ламелярной поверхности на межламелярный сдвиг.

При рассмотрении образцов Б и В имеет место противоположная ситуация: для образцов, кристаллизуемых из расплава, наблюдается соответствие между T_ϵ и T_β , однако для материалов, кристаллизуемых из раствора, T_β оказывается ниже T_ϵ . Указанные полимеры характеризуются меньшими значениями межламелярного расстояния по сравнению с полимером А. Поэтому увеличение концентрации раствора при кристаллизации хотя и приводит к росту межламелярного расстояния, но его оказывается недостаточно для осуществления вращения ламелей и облегчения межламелярного сдвига.

Kuwabara с сотрудниками [30] обнаружили, что толщина межфазной области в образцах ПЭ, кристаллизуемых из расплава, составляет около 3 нм. В то же время в монокристаллах ПЭ толщина меж-

Таблица 2. Температуры переходов T_ϵ и T_β

Образец	Концентрация кристаллизационного раствора, мас. %	T_ϵ , °C	T_β , °C
А	40	-20	-33
	70	-20	-27
	100	-60	-32
Б	40	-	-70
	70	0	-46
	100	-20	-23
В	40	-	-68
	70	0	-64
	100	+20	-28

фазной области меньше – около 1.0–1.5 нм [31]. Поэтому в образцах ПЭ, кристаллизуемых из раствора, межфазные области не только более упорядоченные и более “гладкие”, но и более тонкие. Предполагается, что более тонкие межфазные области способствуют более легкому межламелярному сдвигу в образцах ПЭ, полученных из разбавленных растворов, приводя, таким образом, к понижению T_β .

Авторы выражают большую благодарность Dr. Nicholas Brooks (Faraday Plastics, Rapra Technology Ltd., Шобури, Шропшир, Великобритания) за его консультации при постановке задачи и помочь при выполнении настоящего исследования, а также Dr. Christine Adams и Dr. Paul Unwin (IRC in Polymer Science and Technology, Leeds University,



Рис. 3. Изменение межламелярного расстояния с изменением концентрации растворов образцов А–В.

Великобритания) за помощь в проведении экспериментов методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McCrumb N.G., Read B.E., Williams G.* Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. London: Wiley, 1967.
2. *Takayanagi M.* // Proc. Forth Int. Congr. Rheol / Ed. by Lee E.H., Copley A.L. New York: Interscience, 1965. Pt 1. P. 161.
3. *McCrumb N.G., Morris E.L.* // Proc. Roy. Soc. London. A. 1966. V. 292. № 1430. P. 506.
4. *Schmieder K., Wolf K.* // Kolloidzeitschrift. 1953. B. 134. № 2. S. 149.
5. *Popli R., Glotin M., Mandelkern L.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1984. V. 22. № 7. P. 407.
6. *Stachurski Z.H., Ward I.M.* // J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. № 6. P. 1083.
7. *Stachurski Z.H., Ward I.M.* // J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. № 11. P. 1817.
8. *Stachurski Z.H., Ward I.M.* // J. Macromol. Sci. B. 1969. V. 3. № 3. P. 445.
9. *Matthews R.G., Unwin A.P., Ward I.M., Capaccio G.* // J. Macromol. Sci. B. 1999. V. 38. № 1. P. 123.
10. *Matthews R.G., Ward I.M., Capaccio G.* // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. № 12. P. 2781.
11. *Андронова Г.П.* Физико-химия полиолефинов. М.: Химия, 1974.
12. *Kline D.E., Sauer J.A., Woodward A.E.* // J. Polym. Sci. 1956. V. 22. № 102. P. 455.
13. *Al-Hussein M., Davies G.R., Ward I.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2000. V. 38. № 5. P. 755.
14. *Brooks N.W., Duckett R.A., Ward I.M.* // Polymer. 1992. V. 33. № 9. P. 1872.
15. *Popli R., Mandelkern L.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1987. V. 25. № 11. P. 441.
16. *Brooks N.W., Duckett R.A., Ward I.M.* // J. Rheol. B. 1995. V. 39. № 2. P. 425.
17. *Brooks N.W., Unwin A.P., Duckett R.A., Ward I.M.* // J. Macromol. Sci. B. 1995. V. 34. № 1. P. 29.
18. *Darras O., Seguela R., Rietsch F.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. № 4. P. 349.
19. *Galeski A., Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 3. P. 1158.
20. *Brooks N.W., Duckett R.A., Ward I.M.* // Polymer. 1992. V. 33. № 9. P. 1872.
21. *Brooks N.W., Duckett R.A., Ward I.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. № 12. P. 2177.
22. *Matthews R.G., Ward I.M., Capaccio G.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. № 1. P. 51.
23. *Sirotkin R.O., Brooks N.W.* // Polymer. 2001. V. 42. № 24. P. 9801.
24. *Sirotkin R.O., Brooks N.W.* // Polymer. 2001. V. 42. № 8. P. 3791.
25. *Сироткин Р.О.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 473.
26. *Сироткин Р.О., Брукс Н.У., Сироткин О.С.* // Тез. X Всерос. конф. "Структура и динамика молекулярных систем". Йошкар-Ола: Марийский гос. техн. ун-т, 2003. С. 272.
27. *Darras O., Seguela R.* // Polymer. 1993. V. 34. № 14. P. 2946.
28. *Sirotkin R.O.* PhD Thes. London: Univ. of North London, 2001.
29. *Brooks N.W.J.* PhD Thes. Leeds: Leeds Univ., 1993.
30. *Kuwabara K., Kaji H., Horii F., Bassett D.C., Olley R.H.* // Macromolecules. 1997. V. 24. № 30. P. 7516.
31. *Mandelkern L.* // Faraday Disc. Chem. Soc. 1979. № 68. P. 454.

Specifics of Relaxation Transitions and Deformation in Ethylene–1-Hexene Copolymers Crystallized from Solution

R. O. Sirotkin and O. S. Sirotkin

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

Abstract—Three ethylene–1-hexene copolymers crystallized from a solution in decalin were studied by structural and mechanical analysis. Correlation between the transition temperature at the yield point T_e and the temperature of a β relaxation transition T_β was revealed. It was assumed that such correlation is due to the process of interlamellar shear, which suggests overcoming the forces of intermolecular interaction.