

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1962

## О РЕЛАКСАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЯХ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИОЛЕФИНАХ

*B. A. Каргин, Т. И. Соголова, Н. П. Павличенко*

Хорошо известно, что настоящая оценка комплекса механических свойств полимеров невозможна без учета релаксационных явлений. Влияние времени воздействия на механические свойства полимеров исследовалось неоднократно. Однако в подавляющем большинстве работ (в частности, во всех ранних) излагаются результаты изучения аморфных полимеров и только в последние годы появились данные о механической релаксации кристаллических полимеров [1—7].

Задачей данной работы являлось изучение поведения полиэтилена и полипропилена в широком интервале температур в условиях динамического действия сил. Для этой цели был применен хорошо известный прибор Александрова и Гаева [4].

Образцы были приготовлены в виде таблеток (высотой 8—9 мм, диаметром 14 мм) прессованием выше  $T_g$  (температура текучести). Испытания проводили при разных частотах действия силы ( $w_1 < w_2 < w_3 < w_4$  частоты равны соответственно 1, 10, 100, 1000 колебаний в минуту) в интервале температур от  $-80^\circ$  до  $+140^\circ$ .

Одним из полимеров, подвергнутых исследованию, был полипропилен (полимер 1 в таблице). На рис. а представлена зависимость деформации

Характеристика исследованных полимеров

№ п. п.	Полимеры	Характеристика образцов и условия получения	Режим прессования
1	Полипропилен	Промышленный продукт, полученный на катализаторе $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$	$200^\circ, 166 \text{ кГ/см}^2$
2	Полипропилен за- каленный	Быстрое охлаждение расплава образца промышленного полипропилена в пресс-форме жидким азотом	$200^\circ, 166 \text{ кГ/см}^2$
3	Полипропилен аморфный	Фракция полипропилена, экстрагированная эфиrom из промышленного продукта	Охлаждение расплава от $140^\circ$ до комнатной температуры в течение 8 час.
4	Полипропилен изотактический	Фракция полипропилена после экстракции промышленного продукта эфиrom и $n$ -гептаном	$200^\circ, 166 \text{ кГ/см}^2$
5	Сополимер этиле- на и пропилен- а <sup>1</sup> [8]	Этилена 85%, пропилена 15%	$200^\circ, 166 \text{ кГ/см}^2$
6	То же	Этилена 20%, пропилена 80%	$120^\circ, 166 \text{ кГ/см}^2$
7	Полиэтилен низ- кого давления	Промышленный продукт	$170^\circ, 166 \text{ кГ/см}^2$
8	Полиэтилен высо- кого давления	То же	$140^\circ, 166 \text{ кГ/см}^2$

<sup>1</sup> Полимеры 5—7 получены на катализаторе  $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$ .

образца (в условных единицах) от температуры при разных частотах синусоидального действия силы с постоянной амплитудой. Из рисунка видно, что полипропилен обладает широким релаксационным спектром деформаций, проявляющимся во всем интервале от  $T_c$  (температура стеклования) до  $T_t$ . Характер полученной зависимости показывает, что поведение полипропилена значительно отличается от поведения аморфных полимеров в аналогичных условиях.

В случае аморфных полимеров действие периодической силы приводит к развитию релаксационных процессов. Однако их максимальное проявление наблюдается в переходной области температур между стеклообразным и высокоэластическим состоянием. При более высоких температурах, когда полностью реализуется высокоэластическая деформация, аморфные полимеры теряют чувствительность к частоте действия силы и релаксационные явления становятся незаметными.

Кристаллические полимеры представляют собой более жесткие системы и состоят из упорядоченных пачек цепей, которые более или менее хорошо уложены. Казалось бы, что более высокий порядок в расположении пачек цепей и более сильное их взаимодействие должны привести, как и в случае структурированных полимеров, к ослаблению релаксационных явлений в исследованной нами области частот. Однако мы видим из рис. *a*, что релаксационные процессы, развивающиеся в кристаллическом полимере в условиях динамического действия силы, приводят к значительному расширению области релаксационного спектра вплоть до  $T_t$ .

Представлялось существенным выяснить, в какой степени полученные результаты зависят от структуры полимера и наблюдается ли обнаруженный эффект у других кристаллических полимеров. Для этой цели в качестве объектов исследования были взяты полимеры, представленные в таблице. Результаты испытаний этих полимеров показаны на рис. *b—e*. Максимальное удельное давление, испытываемое образцами 1, 2, 4, 7 и 8, равнялось  $9,6 \text{ кГ/см}^2$ , а образцами 3, 5 и 6— $4,8 \text{ кГ/см}^2$ .

Как видно из рисунков, характер зависимости деформации полимера от температуры при динамическом действии силы является общим для всех испытанных образцов.

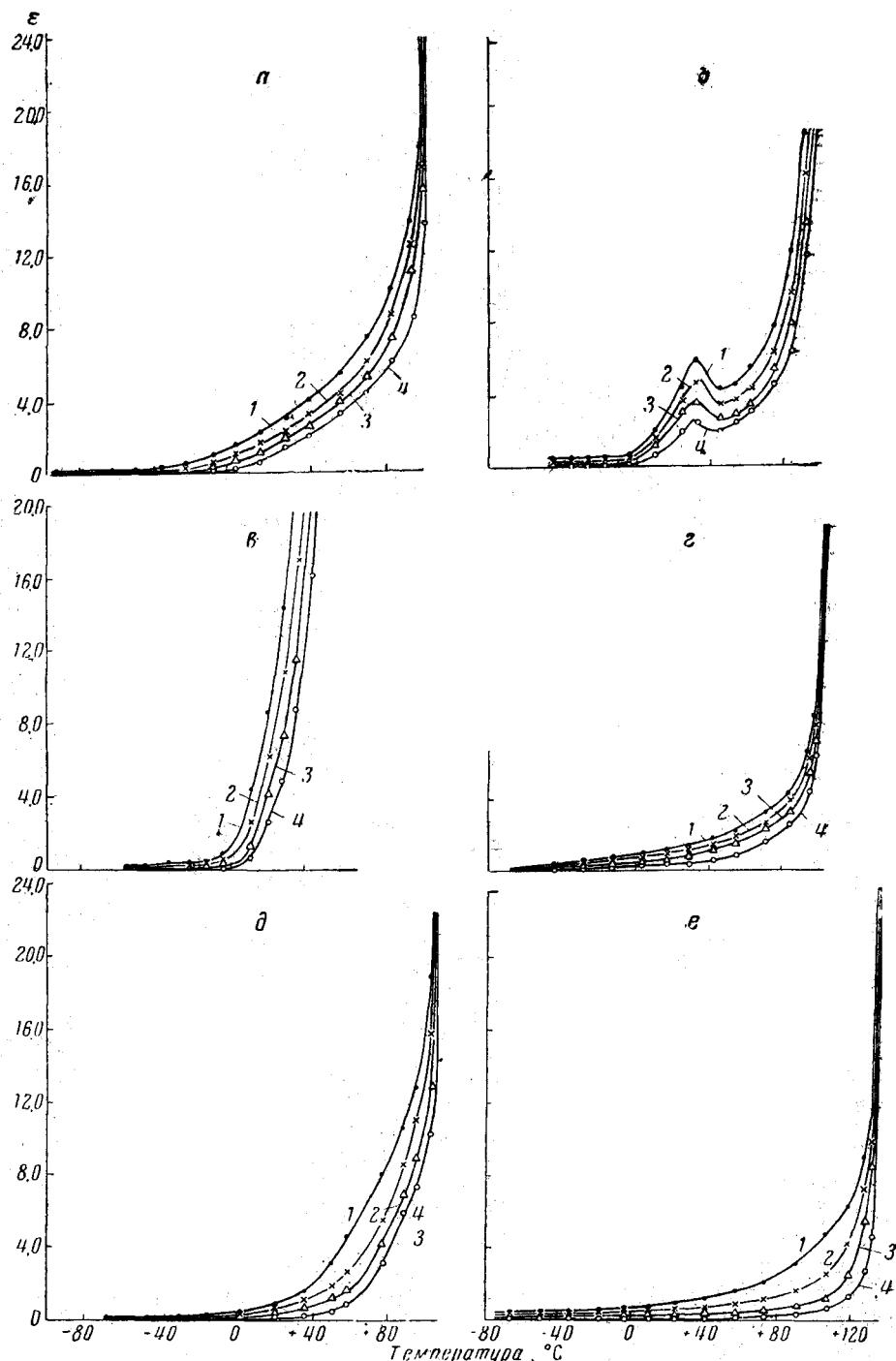
С целью выяснения влияния неупорядоченных областей на поведение полипропилена была проведена его аморфизация (рис. *b*). Из рисунка видно, что начиная с  $0^\circ$  наблюдается резкое увеличение деформируемости образца, которое достигает максимума при  $+30^\circ$ . Затем, вследствие кристаллизации, происходящей выше этой температуры, деформируемость полимера несколько падает. Однако характер зависимости (выше  $+40^\circ$ ) такой же, как и у исходного полипропилена (рис. *a*).

В случае аморфного полипропилена (рис. *c*), как и у нефракционированного, реализуется весь комплекс релаксационных процессов в области  $T_c$ . Однако из-за низкого молекулярного веса его  $T_t$  сильно смешена в область сравнительно низких температур.

Для выяснения деформируемости полипропилена с более упорядоченной структурой были испытаны образцы изотактического (рис. *d*) и отожженного нефракционированного полипропиленов. Характер зависимости сохранялся также и в этих случаях.

Исследование другого представителя ряда кристаллических полиолефинов — полиэтилена высокого и низкого давления — (рис. *d, e*) показало, что и у них, так же как и у полипропиленов, наблюдается широкий релаксационный спектр от  $T_c$  до  $T_t$ .

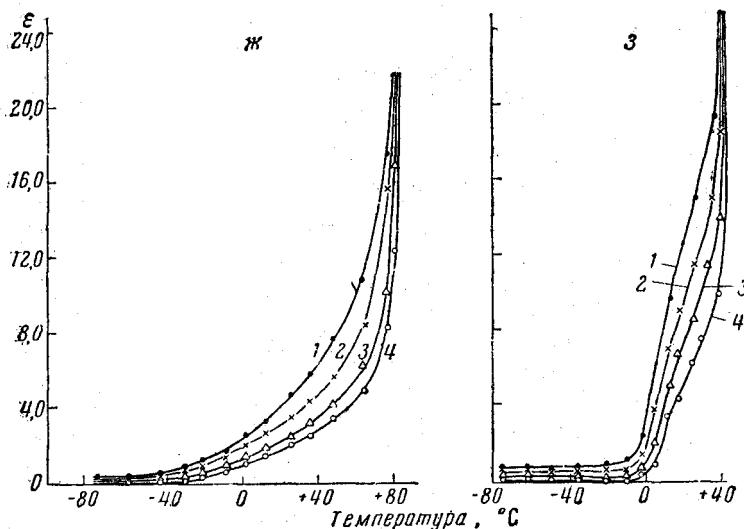
Кроме того, были подвергнуты испытанию образцы сополимеров этилена и пропилена (рис. *ж, з*). Увеличение содержания пропилена в сополимере приводит к образованию более аморфизованных полимеров. Подтверждением этого является значительное снижение  $T_t$  сополимера, содержащего 80% пропилена.



Зависимость деформации полипропилена (a), закаленного полипропилена (б), аморфного полипропилена (с), изотактического полипропилена (д), полиэтилена высокого давления (е), полиэтилена низкого давления (ж), сополимера этилена (20%) и пропилена (80%) (ж) от температуры при разных частотах действия силы (см. на след. стр.):

1 —  $w_2$ ; 2 —  $w_1$ ; 3 —  $w_3$ ; 4 —  $w_4$ .

Из сказанного выше следует, что у кристаллических полимеров наблюдается значительное расширение области релаксационного спектра по сравнению с аморфными.



Кристаллические полимеры, которые, казалось бы, должны вести себя в области  $T_c - T_t$  как жесткие, упругие системы, на самом деле ведут себя как системы, способные к значительным деформациям. Это приводит к тому, что даже вблизи  $T_t$  времена релаксации не становятся меньше времени действия силы и деформация образца не перестает зависеть от частоты воздействия. Поэтому на рисунках зависимости деформации от температуры не происходит совмещения кривых в области высокоэластического состояния, обычно наблюдавшегося у аморфных полимеров.

Все это заставляет обратить внимание на важность учета релаксационных процессов в кристаллических полимерах при использовании изделий из них во всем интервале температур, особенно в условиях динамических нагрузок.

### Выводы

1. Исследованы релаксационные свойства кристаллических полиолефинов в широком температурном интервале в условиях синусоидально изменяющегося действия силы с постоянной амплитудой.

2. Найдено, что исследованные кристаллические полимеры в этих условиях имеют широкий релаксационный спектр во всем интервале от  $T_c$  до  $T_t$ .

3. Отмечается важность определения характера релаксационных процессов и необходимость учета их при эксплуатации изделий из кристаллических полимеров.

Институт нефтехимического синтеза  
АН СССР  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
12 IV 1961

### ЛИТЕРАТУРА

- П. И. Кобеко, Е. В. Кувшинский, Г. И. Гуревич, Изв. АН СССР, сер. физ., № 3, 323, 1937.
- Г. Л. Слонимский, Ж. техн. физики, 9, 1791, 1939; В. А. Кагин, Г. Л. Слонимский, Ж. техн. физики, 11, 341, 1941.
- А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физики, 9, 1249, 1939.

4. Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физики, 9, 4261, 1939.
5. J. A. Sauer, R. A. Wall, N. Zuschillo, A. E. Woodward, J. Appl. Phys., 29, 1385, 1958.
6. K. Schmieder, K. Wolf, Kolloid-Z., 134, 149, 1953; R. A. Wall, J. A. Sauer, A. E. Woodward, J. Polymer Sci., 35, 281, 1959.
7. A. E. Woodward, J. M. Crissman, J. A. Sauer, J. Polymer Sci., 44, 23, 1960.
8. Н. М. Егоров, И. Н. Андреева, З. В. Архипова, А. Л. Гольденберг, В. М. Заплетняк, П. А. Ильченко. Пластич. массы, № 1, 10, 1959.

## RELAXATION EFFECTS IN CRYSTALLINE POLYOLEFINS

*V. A. Kargin, T. I. Sogolova, N. P. Pavlichenko*

## Summary

The relaxation properties of crystalline polyolefins have been investigated over a wide range of temperatures under conditions of sinusoidal force action of constant amplitude. Under such conditions the crystalline polymers were found to possess a broad relaxation spectrum over the entire interval from  $T_g$  to  $T_T$ . The importance of determining the character of the relaxation processes and the necessity of accounting for them in the use of articles from crystalline polymers has been stressed.