

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ОБРАЗЦОВ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ РАЗРЫВА

В. Е. Гуль, В. В. Коврига, Э. М. Роговая, Н. П. Громова

Работами Каргина и его сотрудников было показано, что в зависимости от условий переработки возможно формирование различных надмолекулярных и, в частности, кристаллических структур в полимерах, определяющих их механические свойства [1—3]. Характер надмолекулярной структуры, сформированной в кристаллическом полимере, существенно изменяет его механические свойства и поведение при различных режимах деформации [4].

Целью настоящей работы было исследование характера изменения различных исходных кристаллических структур полипропилена в процессе механического разрушения.

Представляло интерес проследить под микроскопом процесс разрушения образцов полипропилена с различными размерами сферолитов, для того чтобы иметь представление о механизме деформации и разрушения сферолитных структур и его связи с физико-механическими свойствами.

Характеристика испытанных образцов  
полипропилена

$T_p, ^\circ\text{C}$	$t_p,$ мин	$P_{уд},$ кг/см	$t_d,$ мин	$v,$ град/ мин	$d_{ср},$ μ
200	15	80	15	7,0	25
200	15	80	15	0,9	46
215	15	80	15	1,0	86
220	15	80	15	0,9	103
230	15	80	15	1,0	110
240	15	80	15	1,5	115
240	30	80	15	1,2	120
250	15	80	15	1,0	150
250	30	80	15	1,2	165

Нами был исследован отечественный полипропилен, стабилизированный 0,7% фенил-β-нафтиламина, со следующими характеристиками: зольность 0,12%; содержание стереоблоков и низкомолекулярных фракций 7,9%; характеристическая вязкость в тетралине (при 135°) 4,0; температура плавления 178°.

Методика подготовки образцов для исследований состояла в получении пленок толщиной 40—130 μ прессованием при различных температурах расплава ( $T_p$ ), временах прогрева расплава без давления ( $t_p$ ), постоянном давлении ( $P$ ), одинаковом времени выдержки под давлением ( $t_d$ ) и различной скорости охлаждения ( $v$ ).

Были получены пленки при десяти различных режимах, что дало набор образцов с размерами сферолитов от 25 до 165 μ. Средний диаметр сферолита ( $d_{ср}$ ) рассчитывали, исходя из числа центров, приходящихся на единицу площади.

Технологические условия и характеристика пленок по размерам сферолитов приведены в таблице.

Из полученных пленок, содержащих сферолиты различных размеров, вырубали образцы в виде двойной лопатки и подвергали одноосной деформации под микроскопом МКУ-1 со скоростью 10 мм/мин при помощи специально сконструированного приспособления. Одновременно проводили непрерывную микрокиносъемку в поляризованном свете со скоростью 4 сек/кадр.

На рис. 1 представлены микрофотографии исходных кристаллических структур. Изучение полученных микрокинофильмов показало, что образцы, имевшие диаметр сферолитов  $d_{ср} = 25 \div 100 \mu$ , в процессе растяжения заметным образом изменяют свою структуру.

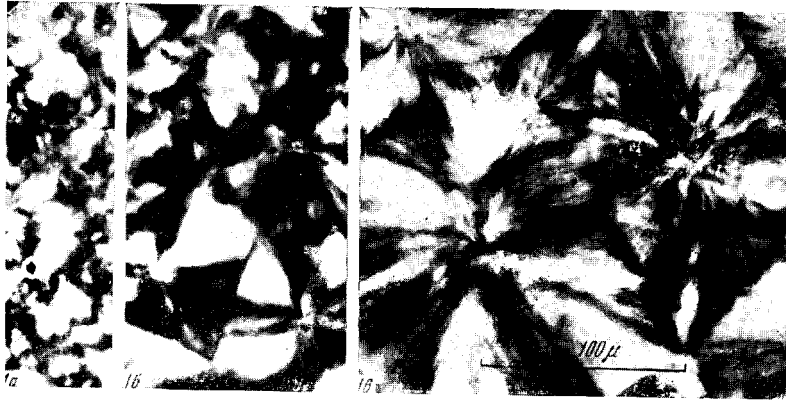


Рис. 1. Микрофотокадры исходных образцов полипропилена, снятые в поляризованном свете  
 $d_{ср. н.}$  а — 25; б — 70; в — 165

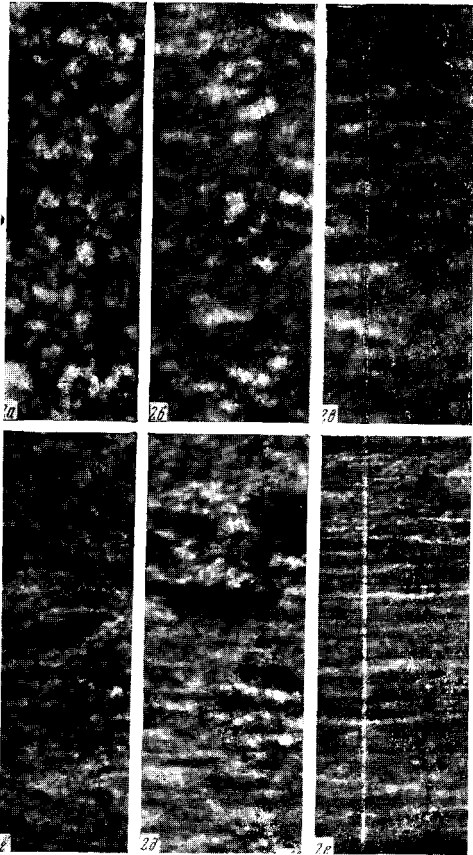


Рис. 2

Рис. 2. Киокадры, снятые при помощи поляризационного микроскопа в скрещенных николях:

а — до начала деформации; степень деформации ( $\epsilon$ , %): б — 30; в — 40; г — 50; д — 60; е — 110 ( $\times 200$ )

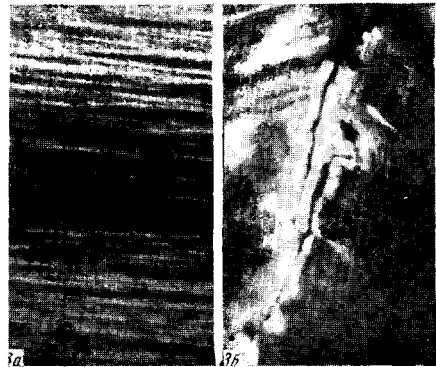


Рис. 3

Рис. 3. а — Ослабленная аморфная область образца полипропилена  $d_{ср} = 25 \mu$ . Скрещенные николи ( $\times 200$ ); б — начало разрушения образца  $d_{ср} = 25 \mu$ . Скрещенные николи ( $\times 200$ );  $\epsilon_p = 350\%$

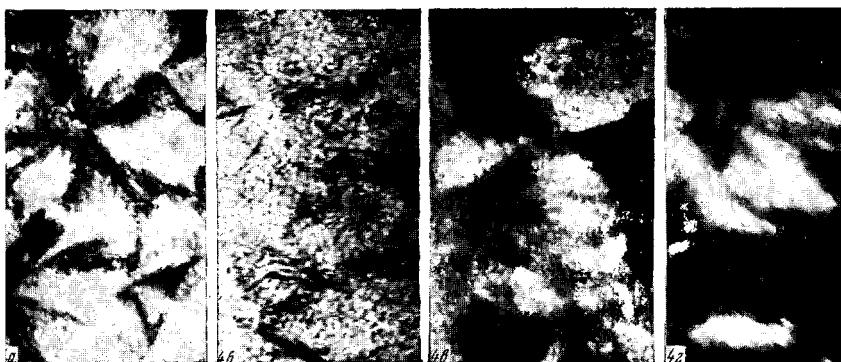


Рис. 4. Кинокадры деформации и разрушения образцов полипропилена  $d_{ср} = 110 \mu$   
Скрещенные николи ( $\times 200$ ):

а — недеформированный образец; б —  $\epsilon = 20\%$ ; в —  $\epsilon = 300\%$ ; г —  $\epsilon = 40\%$

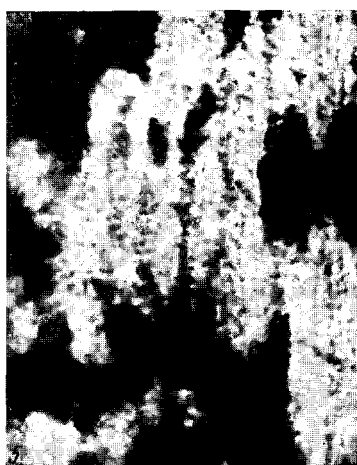


Рис. 5

Рис. 5. Образец полипропилена  $d_{ср} = 110 \mu$ ;  $\epsilon = 500\%$ . Скрещенные николи ( $\times 200$ )



Рис. 6

Рис. 6. Начало разрыва образца  $d_{ср} = 110 \mu$ . Скрещенные николи ( $\times 200$ )



Рис. 7. Кадр из микрокинофильма, снятого в поляризованном свете, изображающий разрыв образца полипропилена  $d_{ср} = 110 \mu$ .  $\epsilon_p = 200\%$  ( $\times 200$ )

(На рис. 5-7 направление растяжения вертикально)

На рис. 2 представлены кадры из микрокинофильма растяжения образца с  $d_{\text{ср}} = 25 \mu$  до его разрыва. Перед деформацией наблюдается обычная картина, свидетельствующая о наличии беспорядочно расположенных в пространстве мелких сферолитов, соприкасающихся друг с другом (рис. 2, а). По мере растяжения, на фоне, усыпанном «мальтийскими крестами», свидетельствующими о наличии сферолитов, появляются темные симметричные области. Появление этих областей указывает на аморфизацию структуры.

Разрушение сферолитной структуры материала сопровождается сильным растрескиванием, вызывающим потерю прозрачности, и образованием затемненных областей, что обычно создает большие трудности для наблюдения процесса и не позволяет отличить аморфизировавшуюся область от области интенсивного растрескивания. Для преодоления этих трудностей на той стадии деформации, когда необходимо было провести наблюдение, образец смачивали инертной жидкостью (циклогексаном) с показателем преломления, близким к показателю преломления полипропилена. Возникающие при этом трещины заполняли растворителем, что позволяло проводить наблюдение за развитием аморфных областей, которые в скрещенных николях были темными, а в параллельных — светлыми. Некоторые сферолитные образования разрушаются с образованием аморфной симметричной области. Это соответствует степени деформации  $\epsilon = 30\%$  (рис. 2, б). Дальнейшее растяжение сопровождается увеличением количества кристаллических образований, разрушающихся под действием деформирующей силы. Число темных областей, свидетельствующих об аморфизации структуры, увеличивается, однако их форма остается симметричной. Таким образом, на этой стадии деформации, по-видимому, происходит разрушение сферолитов целиком без формирования из их обломков новых образований. Вместо симметричных начальных фигур появляются симметричные темные аморфные области. Симметричные кристаллические образования заменяются аморфными. Эта стадия деформации кристаллического полимера характеризуется плавлением сферолитов как таковых, без их рекристаллизации и образования новых форм, так как в противном случае, вместо темных областей, в поляризованном свете наблюдались бы несимметричные новые светлые фигуры, соответствующие образовавшимся в результате перестройки кристаллическим структурам. Однако дальнейшая деформация сопровождается не только плавлением имеющихся кристаллических образований, но и появлением новых. Число темных областей на кинограмме (рис. 2, в) заметно не увеличивается, но форма их становится продолговатой. Изменяется также вид светлых областей, соответствующих кристаллическим образованиям. Вместо «мальтийских крестов» видны цепочки, состоящие из белых, иногда довольно симметричных пятен. Число и плотность таких пятен при дальнейшем растяжении ( $\epsilon = 40\%$ ) возрастают. На рис. 2, г видно увеличение относительной доли материала, соответствующего кристаллическим формам. Асимметрия аморфных областей при этом увеличивается и, например, при  $\epsilon = 60\%$  (рис. 2, д) заметно проявляется волокнистая кристаллическая структура образца. На рис. 2, е хорошо видна не только волокнистая кристаллическая структура образца, но и сильно вытянутые темные пятна, соответствующие аморфным областям. Эти области характеризуются наименьшей регулярностью структуры и наибольшими препятствиями для межмолекулярного взаимодействия. В таких областях начинается рост опасных дефектов (рис. 3, а), приводящий к разрушению образца (рис. 3, б). Несколько иная картина наблюдается при деформации и разрушении образцов, характеризующихся наличием сферолитов большей величины, например,  $d_{\text{ср}} = 110 \mu$  (рис. 4). При наличии таких сравнительно больших сферолитов появляющиеся темные области (рис. 4, б) сразу имеют несимметричную и неправильную форму. Создается впечатление, что

большие сферолиты разрушаются по частям, а обломки кристаллической структуры, по-видимому, характеризуются высокой прочностью. Они частично ориентируются (рис. 4, *e*) и в значительной мере на более поздних стадиях деформации рекристаллизуются (рис. 5), образуя волокнистую кристаллическую структуру. Эта структура не является сплошной, а прерывается аморфными областями (рис. 6). В этих аморфных областях и начинается рост дефектов, приводящих к нарушению сплошности образца (рис. 7).

Таким образом, независимо от типа исходной структуры кристаллического полимера при соответствующих температуре и скорости деформации, аналогично аморфным стеклообразным полимерам [5] и эластомерам [6], к моменту разрушения исходная структура претерпевает существенные изменения.

### Выводы

1. При разрушении кристаллических полимеров со скоростью порядка 10 мм/мин и  $t = 20^\circ$ , материал в начале испытания имеет структуру, отличную от той, которая характерна для образца при его разрушении.

2. Независимо от размера сферолитов исходного полипропилена в процессе деформации до разрушения происходит плавление сферолитов и формирование новой волокнистой структуры.

3. При растяжении образца прочные обломки крупных сферолитов обуславливают большую неоднородность структуры по сравнению с образцами, состоявшими до начала деформации из более мелких сферолитов. Это, по-видимому, справедливо в тех областях температур и скоростей деформации, в которых успевает произойти заметная перестройка кристаллической структуры.

4. Разрыв образцов полипропилена (в описанных выше условиях), состоящих из мелких сферолитов, диаметр которых имеет значение порядка нескольких десятков микрон, сопровождается последовательным плавлением сферолитов и возникновением новых кристаллических образований, ориентированных в направлении деформирующей силы. Разрыв образцов, состоящих из крупных сферолитов, диаметр которых имеет значение порядка сотни микрон и выше, сопровождается разрушением сферолитов на части, из которых формируется ориентированная кристаллическая структура. Такое различие в структурных изменениях образцов сказывается на характеристиках прочности, что наблюдалось [4] при испытаниях полипропилена в широком диапазоне скоростей и температур.

Московский технологический  
институт мясной и молочной  
промышленности

Поступила в редакцию  
19 XII 1963

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Докл. АН СССР, 139, 874, 1961.
2. В. А. Каргин, Докл. на 13 Всес. конф. по высокомолекулярным соединениям, М., 8—11 октября 1962 г.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшвили, Высокомолек. соед., 6, 169 1964.
4. В. Е. Гуль, В. В. Коврига, А. М. Вассерман, Докл. АН СССР, 146, 656, 1962.
5. В. Е. Гуль, И. М. Чернин, Высокомолек. соед., 2, 1613, 1960.
6. В. Е. Гуль, Влияние дополнительной ориентации материала в месте роста области разрыва на процессы механического разрушения эластомеров. Тезисы докладов на VII Менделеевском съезде. Секция химии и технологии полимеров, М., 1959, стр. 91.

### STRUCTURAL CHANGES OF CRYSTALLINE POLYMER SPECIMENS IN THE PROCESS OF THEIR BREAKDOWN

*V. E. Gul, V. V. Kovriga, E. M. Rogovaya, N. P. Gromova*

#### Summary

Specimens of polypropylene with various sizes of spherulites from 25 to 165  $\mu$  have been studied in the process of their deformation up to breakdown. It has been shown that independent of the type of initial polymer structure the latter undergoes considerable changes at the moment of its breakdown at the corresponding temperature and deformation velocity.