

УДК 678.01:53+678.742

ОБРАТИМЫЙ ХАРАКТЕР ДЕФОРМАЦИИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ СФЕРОЛИТОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА

В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин

В последнее время появился ряд работ, посвященных изучению процессов деформации полимеров, содержащих крупные надмолекулярные образования, главным образом сферолиты [1—5]. В них убедительно показано, что макроскопические структуры полимерных материалов оказывают существенное влияние на их механическое поведение. Деформационные и прочностные свойства материала определяются в большой степени размером кристаллических структур. Увеличение размеров сферолитов в пленках полимеров приводит к увеличению хрупкости и резкому снижению прочности материала. Наилучшим с точки зрения деформационных свойств является материал с мелкими сферолитами. Помимо размеров сферолитных структур, существенное влияние на механические свойства полимерных веществ оказывает также их внутренняя структура. Как правило, образцы, содержащие высокоупорядоченные структуры сферолитов, дают разрыв уже при небольших степенях растяжения. В менее упорядоченном материале вытяжка идет лучше.

Для выяснения механизма деформации существенную роль играет изучение характера деформации различных типов структур. В полипропилене может быть реализовано большое разнообразие структур в зависимости от условий кристаллизации.

В данной работе изучена деформация пленок полипропилена с различными типами структур с целью установления характера изменения этих структур в процессе ориентации.

Экспериментальная часть

Пленки толщиной 30—50 μ получали из очищенного переосаждением из ксильного раствора полипропилена следующими способами.

1. Испарением горячего 1,5%-ного раствора полимера в ксиоле на горячей подложке. В этом случае были получены пленки со сферолитами диаметром 40—50 μ . Основную массу пленки составляли сферолиты положительного знака двулучепреломления в радиальном направлении с моноклинной элементарной ячейкой. Одновременно в пленке содержались (обычно в небольшом количестве) сферолиты отрицательного знака двулучепреломления с гексагональной элементарной ячейкой [6, 7].

2. Прессованием порошкообразного полипропилена из расплава, нагревого на 10° выше температуры плавления, и кристаллизацией в пресс-форме при остывании расплава до комнатной температуры. В этом случае в пленках получались однотипные (со случаем 1) надмолекулярные структуры. Наряду со сферолитами положительного и отрицательного знаков двулучепреломления размером 20—100 μ в пленках обнаружены еще палочкообразные структуры положительного знака (относительно длины палочки).

3. Быстрым опусканием расплавленной между стеклами прессованной пленки в лед; получены пленки с мелкими (3—15 μ) сферолитами отрицательного характера двулучепреломления с моноклинной элементарной ячейкой.

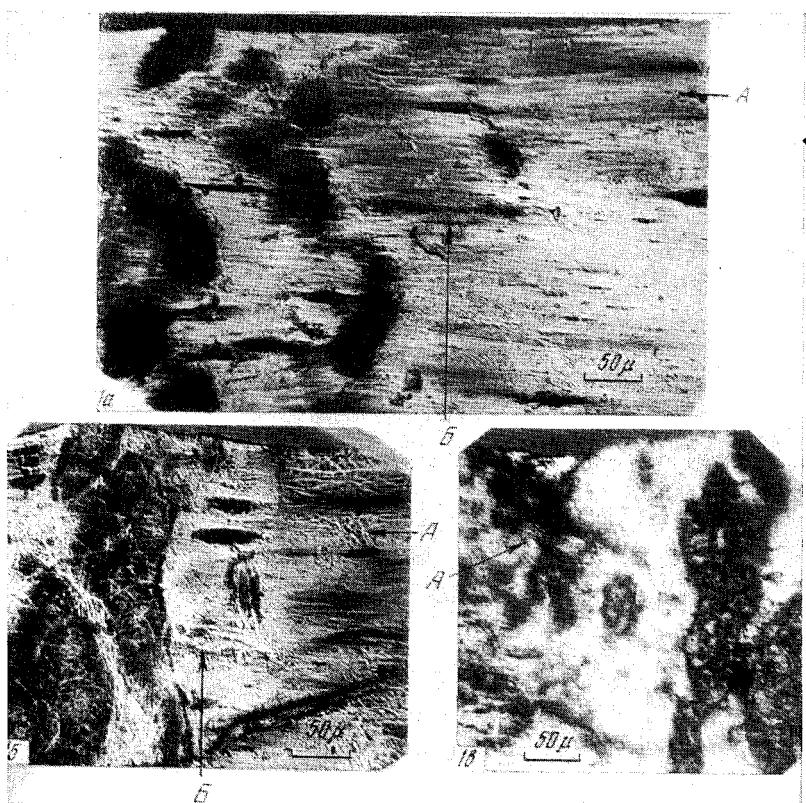


Рис. 1. Сокращение растянутой сферолитной пленки (ось растяжения горизонтальна):
 а — исходная растянутая пленка; б — пленка при 145° ; в — пленка при 164° .
 А — положительный, Б — отрицательный сферолиты

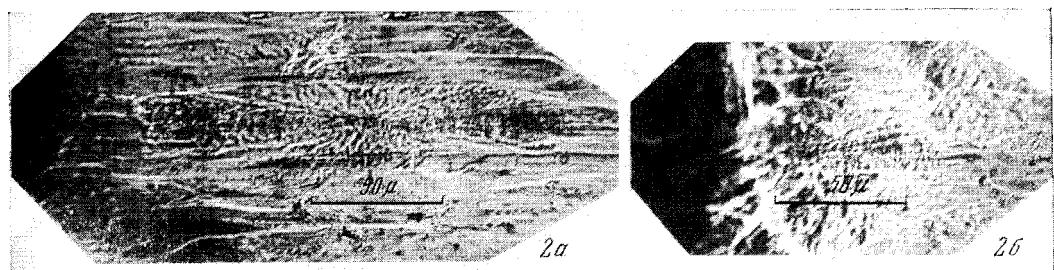


Рис. 2. Растворенный сферолит в пленке (ось растяжения горизонтальна):
 а — при 20° ; б — при 145°

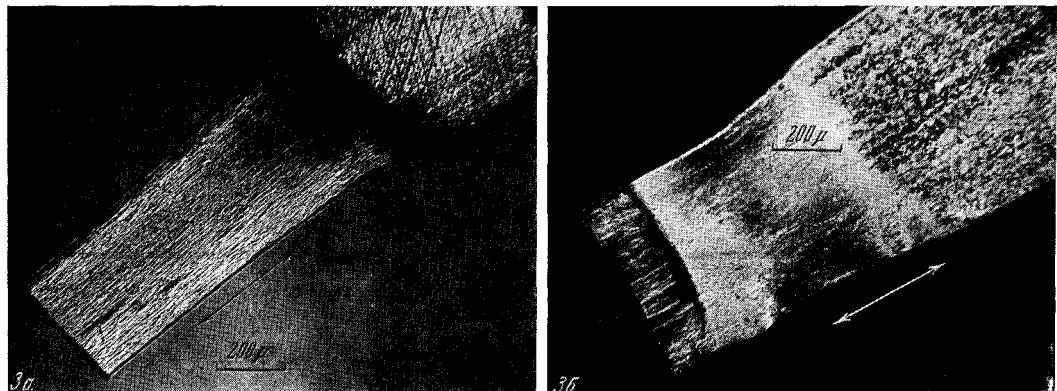


Рис. 3. Сокращение растянутой пленки с надочкообразными структурами, параллельными направлению растяжения:

а — исходная растянутая пленка; б — пленка при 160° (стрелками указаны ось растяжения)

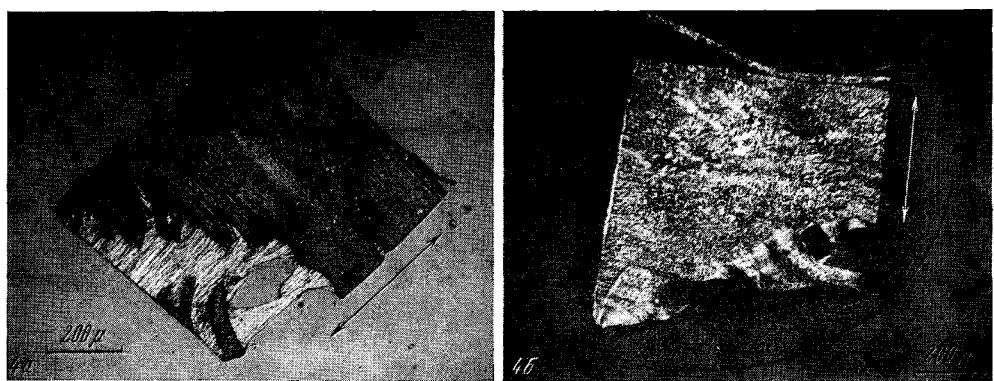


Рис. 4. Сокращение растянутой пленки с палочкообразными структурами, перпендикулярными направлению растяжения:

а — исходная пленка; б — пленка при 160°

4. В особо благоприятных для закалки условиях (расплав между покровными стеклами и моментальное перенесение в лед) получали пленки смектической формы, недвулучепреломляющие [8, 9].

Полоски пленок шириной 1 мм наклеивали на специальные зажимы для растяжения. Одноосное растяжение пленок осуществляли на столике поляризационного микроскопа МИН-8 при комнатной температуре. Сокращение растянутых пленок проводили на нагревательном столике поляризационного микроскопа при постепенном повышении температуры от комнатной до 165°. (Температура плавления непориентированной полипропиленовой пленки 168—170° установлена по исчезновению эффекта двулучепреломления.)

П р и м е ч а н и е. Пленки, срезанные с зажимов, смазывали тонким слоем силиконового масла во избежание прилипания к стеклу при повышенных температурах и помещали между двумя покровными стеклами с прокладкой из тонкой проволоки.

Рентгенографическое изучение структуры исходных и растянутых пленок полипропилена проведено на СuК_α-излучении с никелевым фильтром.

Результаты и их обсуждение

Изучение деформации сферолитных пленок, полученных по методу 1 и 2, показало, что сферолиты диаметром 20—50 μ растягиваются чаще всего без разрывов вплоть до 1000% удлинения. Более крупные сферолиты (70—100 μ) обычно не удается растянуть из-за разрывов, возникающих либо в самих сферолитах, либо на границе между сферолитами.

Процесс растяжения пленок, содержащих сферолиты диаметром 20—50 μ, протекает следующим образом. После выхода из «шейки» растянутый в 4—6 раз сферолит еще хорошо виден, можно заметить его центр и границы, хотя структура растянутых сферолитов фибриллярная, с положительным характером двулучепреломления относительно направления вытяжки. По мере дальнейшего растяжения сферолиты продолжают удлиняться и пленка приобретает «веревкообразную структуру» [3]. На этой стадии растяжения еще заметны границы, соответствующие контуру прежних сферолитов.

На рис. 1, а показана часть пленки с растянутыми сферолитами. Темные вкрапления — нерастянутые сферолиты. Стрелками показаны центры растянутых сферолитов, за которыми вели наблюдение во время сокращения пленки. В верхнем правом углу видны растянутые сферолиты с положительным знаком двулучепреломления (А). В середине снимка — растянутый сферолит отрицательного знака двулучепреломления (Б) (темные части в нем — вкрапления нерастянутого материала). Следует отметить, что нерастянутых участков от сферолитов с положительным знаком двулучепреломления остается очень мало. Вкрапления нерастянутого материала, имеющиеся в пленках даже при вытяжках порядка 1000%, принадлежат в основном сферолитам отрицательного знака. Незначительная усадка пленок начиналась при 60°. При дальнейшем повышении температуры сокращались растянутые области, расположенные вблизи нерастянутых, что приводило к возрастанию размеров областей нерастянутого материала (рис. 1, б). Продольный размер областей растянутых сферолитов к 145° заметно уменьшился. При 164° в ряде мест наблюдалось резкое утолщение образца; появились сферолиты положительного знака двулучепреломления, которые были в пленке до растяжения (рис. 1, в). На данном рисунке эти сферолиты находятся в левом верхнем углу (А) (рис. 1, в повернут на 180° вокруг вертикальной оси в плоскости рисунка по сравнению с рис. 1, а и б).

На рис. 2, а, б показаны растянутый отрицательный сферолит при 20° и после сокращения при 145°, частично восшедший в «шейку».

Полное восстановление всех растянутых сферолитов при сокращении пленки обычно произвести не удается, так как пленка сильно проправливается маслом при высокой температуре и более не сокращается.

В местах, которые успевают сократиться до проправления пленки, восстановление формы и знака двулучепреломления прежних сферолитов

проявляется совершенно отчетливо. Это дает нам право считать, что деформация пленки обратима.

Обратимый характер деформации проявляется и в пленках с растянутыми палочкообразными (фибриллярными) структурами. Если попечный размер палочки составляет 20μ и меньше, то она может растягиваться без разрывов. На рис. 3, а в нерастянутой части пленки фибриллярные структуры расположены параллельно направлению растяжения. При 160° наблюдалось сильное сокращение растянутой части; сокращение проходит до конца с образованием «шейки». В сокращенной части пленки вновь видны палочкообразные структуры, расположенные вдоль направления вытяжки.

Растяжение пленки полипропилена, в которой палочкообразные структуры расположены перпендикулярно направлению вытяжки, происходит обычно после некоторого разворота фибрилл в направлении вытяжки. Фибриллярные элементы в растянутой части составляют угол 90° с исходными палочкообразными структурами. Наблюдается резкая граница растянутой и нерастянутой части (рис. 4, а). В пленке после сокращения (рис. 4, б) видны исходные фибриллярные структуры. Хорошо заметна тенденция этих структур развернуться и занять свое прежнее положение (перпендикулярное направлению вытяжки).

Таким образом, удалось показать обратимый характер деформации как палочкообразных структур, так и крупных, хорошо сформированных сферолитов.

По способу 3 получен другой тип структур в виде мелких отрицательных сферолитов в пленках. Такие сферолиты диаметром $10-15 \mu$ моментально разрываются при растяжении. Пленка со сферолитами 3—5 μ растягивается без разрывов, но при усадке незакрепленной растянутой пленки мы не наблюдали появления прежних сферолитов. Начиная с 150° вплоть до температуры плавления в растянутой части пленки проглядываются тонкие полоски, расположенные вдоль направления вытяжки. Деформация в этом случае носит необратимый характер.

В работе были изучены также процессы растяжения и сокращения пленок полипропилена смектической формы (способ 4). При рассмотрении пленок в поляризационном микроскопе они кажутся оптически пустыми. Растяжение пленок происходит всегда без обрывов. В пленках, растянутых на 300—400 %, достигалась (судя по рентгенограммам) такая же высокая ориентация цепей, как в сферолитных пленках полипропилена, полученных из раствора, при растяжении до 1000 %. При прогреве наблюдалось постепенное сокращение растянутой пленки полипропилена смектической формы.

Обратимость деформации растянутых пленок полипропилена — возвращение к исходным надмолекулярным структурам, по-видимому, свидетельствует о том, что при вытяжке не происходит полного разрушения первоначальной структуры. Возможно, в этих случаях наблюдается только смещение и удлинение элементов структуры без нарушения связей между этими элементами. Можно предположить, что радиальные фибриллы в хорошо сформированных крупных сферолитах и палочкообразных структурах представляют собой плотно застроенные сложные надмолекулярные образования, состоящие из тесно связанных более простых элементов структуры. Ориентация цепей в таких системах, очевидно, затруднена. В этом случае даже при высокой степени вытяжки ($600-700\%$) не образуется настоящая волокнистая структура. Растянутый материал представляет собой систему отдельных областей — вытянутых сферолитов.

В случае мелких отрицательных сферолитов, образующихся при быстром охлаждении пленок, обнаружен необратимый характер деформаций. По всей вероятности, эти сферолиты не имеют столь хорошо развитых надмолекулярных образований. Связи между отдельными, более простыми элементами структуры, по-видимому, незначительны и могут разруш-

шаться в процессе растяжения. Ориентация цепей в таких системах должна происходить легче.

В смектической полипропиленовой пленке, очевидно, нет сложных надмолекулярных образований. Ориентация цепей в такой системе происходит гораздо легче, чем в случае полимерного материала, характеризующегося более сложными надмолекулярными структурами.

Выводы

1. При исследовании процессов сокращения пленок полипропилена методом оптической микроскопии установлено, что свойства растянутых пленок в большой степени определяются структурами исходных, нерастянутых образцов.

2. Установлен обратимый характер деформации растянутых пленок полипропилена, содержащих достаточно крупные и хорошо сформированные надмолекулярные структуры. По-видимому, эти структуры не разрушаются даже при высокой степени ориентации и оказывают влияние на свойства растянутых пленок.

3. Показано, что мелкие, недостаточно развитые надмолекулярные структуры претерпевают необратимые изменения в процессе деформации.

Физико-химический институт
им. Я. Я. Карпова

Поступила в редакцию
24 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Соголова, Диссертация, Москва, 1963.
2. Г. П. Андриanova, Диссертация, Москва, 1963.
3. H. D. Keith, F. J. Padden, J. Polymer Sci., **41**, 525, 1959.
4. Jung-Fang Ju, R. Ullman, J. Polymer Sci., **60**, 55, 1962.
5. А. В. Ермolina, Л. А. Игонин, Л. А. Носова, И. И. Фарберова, К. И. Власова, Докл. АН СССР, **138**, 614, 1961.
6. F. J. Padden, H. D. Keith, J. Appl. Phys., **30**, 1479, 1959.
7. H. D. Keith, F. J. Padden, N. M. Walter, H. W. Wyckoff, J. Appl. Phys., **30**, 1485, 1959.
8. G. Natta, M. Peraldo, P. Corradini, Rend. Accad. Naz. Lincei, **26**, 14, 1959.
9. M. Compostella, A. Coen, F. Bertinotti, Angew. Chemie, **74**, 618, 1962.

REVERSIBILITY OF DEFORMATION IN THE STRETCHING OF POLYPROPYLENE SPHERULITES

V. I. Selikhova, G. S. Markova, V. A. Kargin

Summary

The nature of the deformation of films from polypropylene of various structural types has been investigated. Stretch and contraction was determined in films with three different types of spherulites, in films containing rod-like structures and in a smectic polypropylene film. It has been shown that the deformation is reversible in the case of films with sufficiently large and well developed supramolecular structures. It has been postulated that the structures are retained even under high stretch and affect properties of the stretched films. Small insufficiently developed supramolecular structures undergo irreversible changes in the process of deformation.