

УДК 678.01 + 678.742

**ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА РАЗРУШЕНИЯ СФЕРОЛИТНОЙ
СТРУКТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОТАКТИЧЕСКОГО
ПОЛИПРОПИЛЕНА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР**

В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшивили

Известно, что в зависимости от температуры механические свойства полимеров изменяются в широких пределах. Исходя из представлений о влиянии надмолекулярных структур на механические свойства кристаллических полимеров, было целесообразно изучить в широком интервале температур изменения сферолитной структуры в процессе деформации и разрушения образца, сопоставляя эти изменения с механическими свойствами кристаллического полимера.

В качестве объекта исследования был взят изотактический полипропилен следующего состава: изотактическая фракция — 88%, низкомолекулярная — 5%, атактическая — 7%, $[\eta]$ -3,2 в ортоксилоле при 120°.

Образцы для исследования готовили между покровными стеклами. Порошкообразный полимер расплавляли при 180° и затем охлаждали до 80° в течение одного часа. При таком режиме получали пленки со сферолитной структурой. Размер сферолитов составлял $\sim 100 \mu$. Толщину пленок варьировали от 40 до 100 μ . Изучение механических свойств осуществляли на динамометре маятникового типа при 20, 50, 70, 120 и 140°. Скорость растяжения 3 см/мин. Наблюдение из изменением сферолитной структуры после растяжения производили при помощи оптического микроскопа МИН-8.

Растяжение тонких пленок (40—50 μ) при 20° показало, что они практически разрушаются хрупко (рис. 1, а и рис. 2). На рис. 2 видно, что при разрыве возникают отдельные небольшие ориентированные участки волокнистого строения.

Опыты, проведенные при 50°, показали, что при этой температуре деформация приводит к образованию шейки в образце.

Микроскопически было установлено, что между изотропной и анизотропной областями существует резкая граница, указывающая на скачкообразное изменение структуры (рис. 3, а), а следовательно, и свойств. В шейке имеются деформированные сферолиты с четкими границами раздела, а также группы неразрушенных сферолитов, иногда расположенные в один ряд (в виде лент), перпендикулярно действию силового поля. В процессе деформации в образцах возникают дырки эллипсоидальной формы, большой диаметр которых совпадает с направлением растяжения.

Такая разнообразная картина разрушения сферолитной структуры в шейке изотактического полипропиленена аналогична той, которая была нами впервые обнаружена при растяжении пленок гуттаперчи [1].

Часть разорванного (при 50°) образца представлена на рис. 3, б. Как видно из рисунка, сильно деформированные сферолиты сохраняют центры

и границы раздела вплоть до полного разрушения образца. Кривая зависимости напряжение — деформация при 50° представлена на рис. 1, б.

Заметим, что разрушение сферолитов в шейке может осуществляться скачкообразно (рис. 4, а) или постепенно (рис. 4, б). В последнем случае наблюдается сохранение целостности и границ раздела сферолитов вплоть до их полного разрушения. Однако и при этом происходит скачкообразное разрушение отдельных участков внутри сферолитов. Например, на рис. 4, б показан целиком деформированный сферолит гуттаперчи, образовавший внутрисферолитные шейки [1], которые, как и в работе [2], могут быть названы микроншайками. Такое явление имеет место и в других кристаллических полимерах [3].

Исследования, проведенные при 70° , показали, что картина деформации сферолитов и разрушения образца в основном такая же, как при 50° .

Соответствующая кривая зависимости напряжение — деформация представлена на рис. 1, в.

Существенное изменение характера разрушения образцов и механических свойств наблюдается при 120° .

Как показали микроскопические исследования, в начальной стадии растяжения характер разрушения сферолитов аналогичен той картине разрушения, которую наблюдали при 50 и 70° (рис. 5, а).

По мере увеличения деформации макроструктура пленки изменяется, сферолиты исчезают и пленка становится фибрillярной, сильно ориентированной. Перед разрывом ориентированная пленка расщепляется в направлении действия силового поля на отдельные участки (рис. 5, б). В местах разрушения образца такой распад приводит к образованию отдельных фибрill с наименьшим диаметром, равным 3μ (рис. 5, в, г). Однако в редких случаях даже в местах разрыва обнаруживаются неразрушенные группы сферолитов (рис. 5, д).

Кривая зависимости напряжение — деформация при 120° представлена на рис. 1, г.

Таким образом, проведенные исследования пленок изотактического полипропилена, обладающих сферолитной структурой, показали, что при 50 — 70° деформация развивается за счет растяжения самих сферолитов, а при 120° — за счет практически полного разрушения сферолитов. В последнем случае развиваются большие деформации (до 1000% и более), и в пленках возникают полностью фибрillярные структуры.

Опыты, проведенные при 140° , не дали возможности получить высокоориентированные пленки, хотя характер разрушения макроструктуры аналогичен картине, наблюдавшейся при 120° . Это объясняется возникновением большого количества дырок, часто достигающих микроскопических размеров (рис. 6, а).

Заметим, что при 140° во многих опытах края разрушенных пленок самопроизвольно оплавлялись (рис. 6, б). Кривая зависимости напряжение — деформация при 140° представлена на рис. 1, д.

Аналогичные опыты были проведены с пленками, толщина которых колебалась в пределах 80 — 100μ . Динамометрическими исследованиями было установлено, что толстые пленки при практически одинаковых значениях напряжения рекристаллизации и прочности обладают во всем исследованном интервале температур (за исключением 20°) большей деформируемостью, чем тонкие пленки (рис. 7).

Микроскопические исследования показали, что при растяжении толстых пленок между изотропной и деформированной областями нет резкой границы (рис. 8). По характеру макроструктуры шейка более однородна,

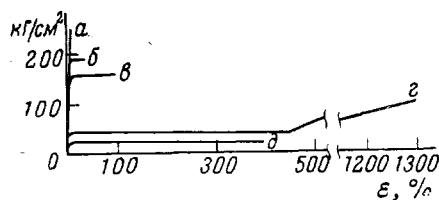


Рис. 1. Кривые зависимости напряжение — деформация пленок изотактического полипропилена (толщина пленок 40 — 50μ)

Temperatura rastjeganiya; $^\circ\text{C}$: а — 20,
б — 50, в — 70, г — 120, д — 140

сферолиты исчезают и пленка становится фибрillярной, сильно ориентированной. Перед разрывом ориентированная пленка расщепляется в направлении действия силового поля на отдельные участки (рис. 5, б). В местах разрушения образца такой распад приводит к образованию отдельных фибрill с наименьшим диаметром, равным 3μ (рис. 5, в, г). Однако в редких случаях даже в местах разрыва обнаруживаются неразрушенные группы сферолитов (рис. 5, д).

Таким образом, проведенные исследования пленок изотактического полипропилена, обладающих сферолитной структурой, показали, что при 50 — 70° деформация развивается за счет растяжения самих сферолитов, а при 120° — за счет практически полного разрушения сферолитов. В последнем случае развиваются большие деформации (до 1000% и более), и в пленках возникают полностью фибрillярные структуры.

Опыты, проведенные при 140° , не дали возможности получить высокоориентированные пленки, хотя характер разрушения макроструктуры аналогичен картине, наблюдавшейся при 120° . Это объясняется возникновением большого количества дырок, часто достигающих микроскопических размеров (рис. 6, а).

Заметим, что при 140° во многих опытах края разрушенных пленок самопроизвольно оплавлялись (рис. 6, б). Кривая зависимости напряжение — деформация при 140° представлена на рис. 1, д.

Аналогичные опыты были проведены с пленками, толщина которых колебалась в пределах 80 — 100μ . Динамометрическими исследованиями было установлено, что толстые пленки при практически одинаковых значениях напряжения рекристаллизации и прочности обладают во всем исследованном интервале температур (за исключением 20°) большей деформируемостью, чем тонкие пленки (рис. 7).

Микроскопические исследования показали, что при растяжении толстых пленок между изотропной и деформированной областями нет резкой границы (рис. 8). По характеру макроструктуры шейка более однородна,

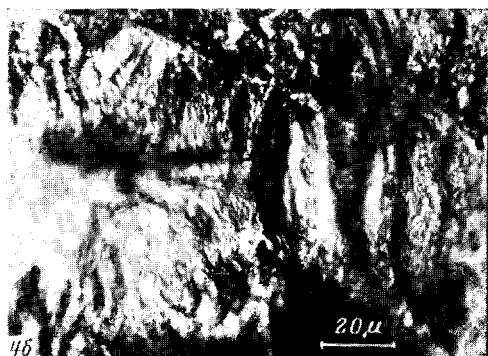
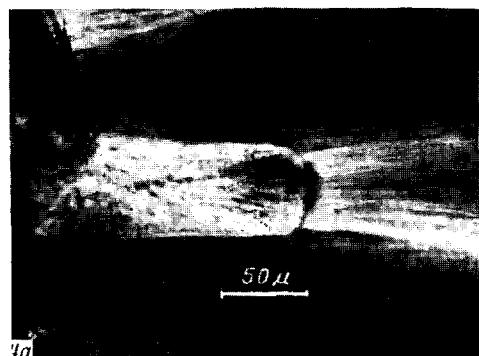
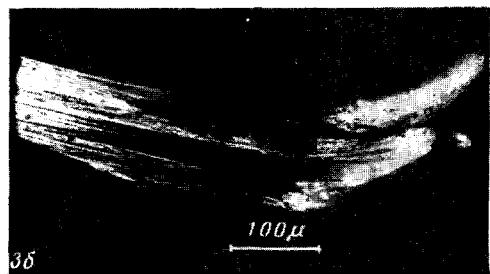
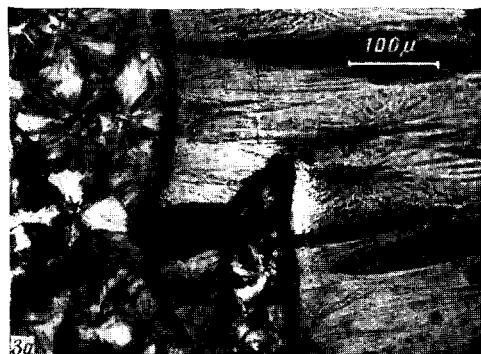
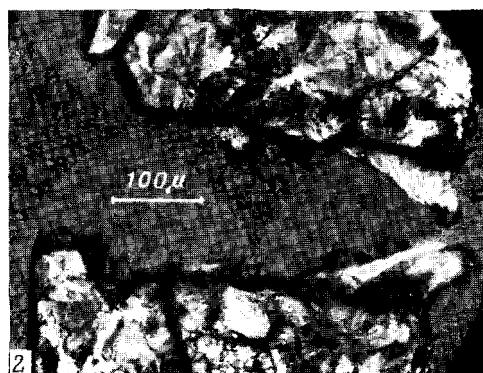


Рис. 2. Микрофотография образца, деформированного при 20° (место разрыва)

Рис. 3. Микрофотография образца, деформированного при 50° :

a — переходная область; изотропная часть — шейка; *б* — место разрыва образца

Рис. 4. *a* — Скачкообразное разрушение отдельного сферолита полипропилена в шейке; *б* — постепенное разрушение отдельного сферолита гуттаперчи с образованием микропеек

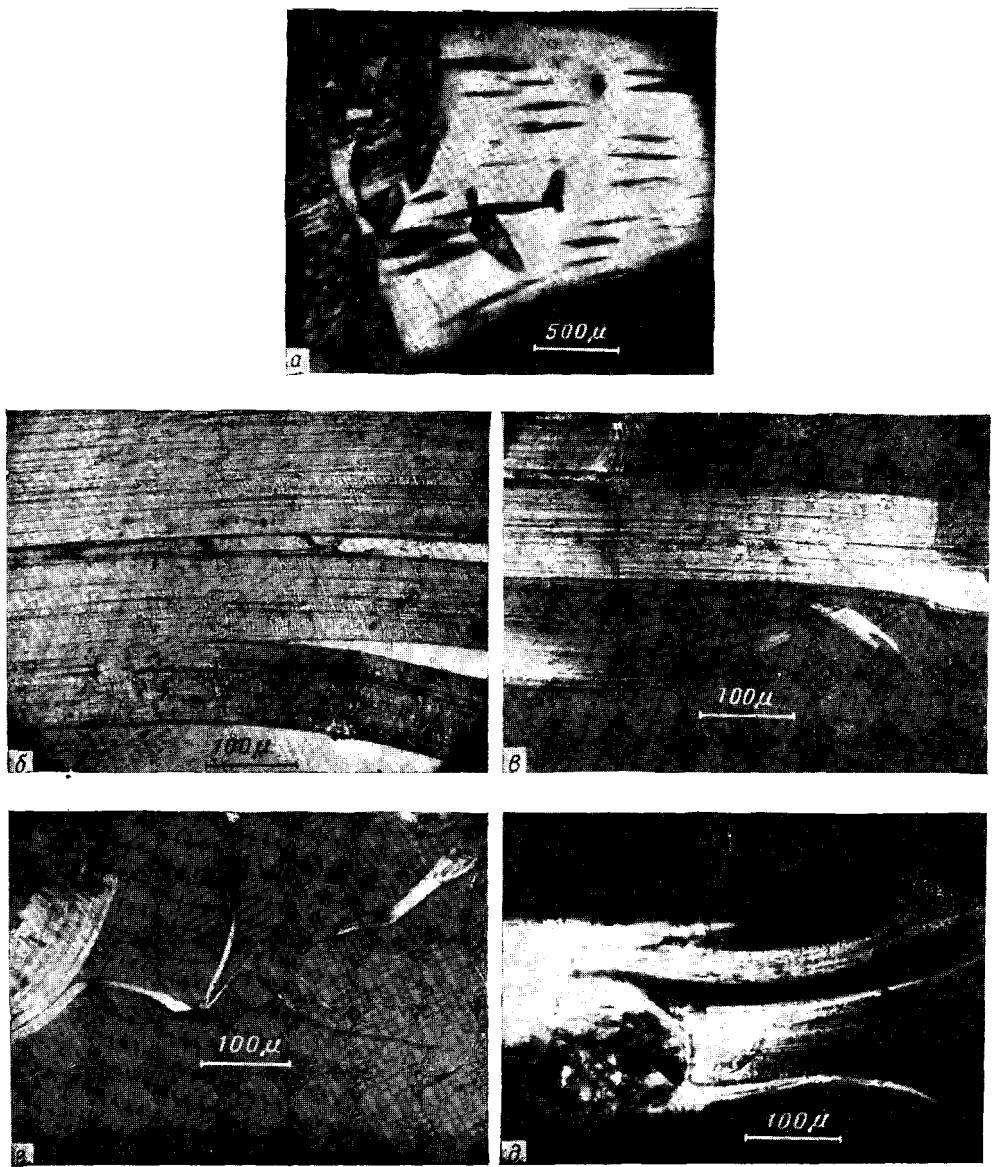


Рис. 5. Микрофотография образца, деформированного при 120° :

a — переходная область: изотропная часть — шейка; *б* — ориентированный участок пленки перед разрывом; *в* и *г* — места разрыва образца; *д* — группа недеформированных сферолитов в месте разрыва образца

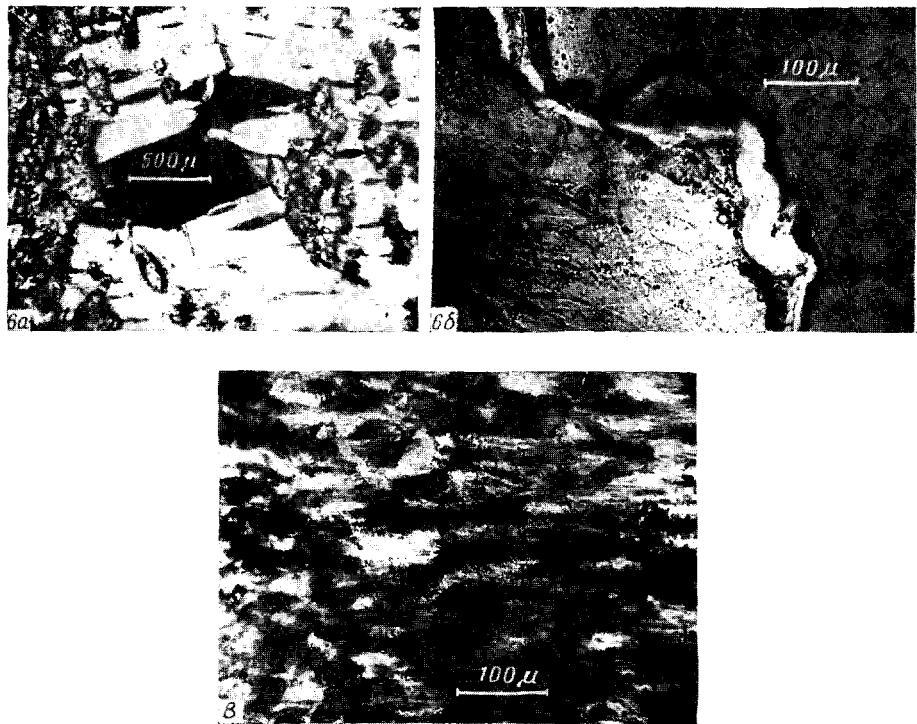


Рис. 6. Микрофотография образца, деформированного при 140°
 а — переходная область: изотропная часть — шейка; б — место разрыва образца
 Рис. 8. Микрофотография образца, деформированного при 50° (толщина пленки
 $80\text{--}100 \mu$)

неразрушенные сферолиты и дырки встречаются реже. Это обуславливает большее значение разрывного удлинения.

Такое хорошо обнаруживаемое при помощи оптического микроскопа различие пленок изотактического полипропилена, полученных в одинаковых условиях, обладающих практически одинаковой макроструктурой и отличающихся друг от друга только толщиной, объясняется тем, что в толстых пленках, вследствие наложения друг на друга большого количества микрошееек, четкость макрошейек теряется. Поэтому в тонких пленках (в которых толщина пленки значительно меньше размера сферолитов) легче наблюдать макрошейки с четко выраженными границами и удобнее изучать разрушение надмолекулярной структуры при деформировании образцов.

Следует также заметить, что возникновение разных сферолитов и более сложных надсферолитных образований происходит неодновременно и требует различного времени. Поэтому они различаются между собой плотностью упаковки, размерами, характером образовавшихся структур, а также их расположением по отношению к внешнему силовому полю. Все эти различия определяют тот или иной (скакообразный или постепенный) характер разрушения этих структурных элементов при деформации.

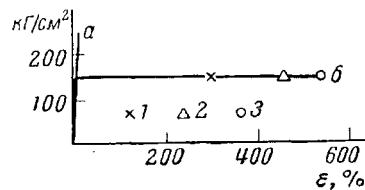


Рис. 7. Кривые зависимости напряжение — деформация пленок изотактического полипропилена (толщина пленки 80—100 μ)

Temperatura rastijeniya, $^{\circ}$ C: a — 20, b — 70. Razryvnoe udlinenie plenki s tol'sinoy (μ): 1 — 75; 2 — 85; 3 — 105

(скакообразный или постепенный) характер разрушения этих структурных элементов при деформации.

Выводы

1. В широком интервале температур изучены механические свойства и характер разрушения сферолитной структуры при одноосном растяжении пленок изотактического полипропилена.

2. Растяжение пленок при разных температурах приводит к различному характеру разрушения сферолитной структуры: при 20° происходит хрупкое разрушение при практически неизменяющихся сферолитах; при 50 — 70° развивается деформация образца с возникновением шейки, с сохранением центральных частей сферолитов и границ раздела между ними; при 120° возникает очень большая деформация, сопровождающаяся распадом сферолитов на отдельные фибрillы; при 140° — пленки разрушаются при сравнительно малых деформациях (разрушение образца может сопровождаться оплавлением границ разрыва).

3. Обращено внимание на то, что неодновременное возникновение в пленке различных сферолитов и надсферолитных образований приводит к различиям плотности упаковки, строения, размеров и механических свойств этих структурных элементов, следствием чего является их неодновременное разрушение при растяжении пленок.

4. Уменьшение резкости границы шейки по мере возрастания толщины образца (при прочих равных условиях) связано с наложением друг на друга множества микрошееек, образующихся в отдельных структурных элементах пленки.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
13 VIII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надареишвили, Высокомолек. соед., 6, 1272, 1964.
2. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Докл. АН СССР, 110, 1015, 1956.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Высокомолек. соед., 6, № 9, 1964.

EFFECT OF THE CHARACTER OF SPHERULITE STRUCTURE [BREAKDOWN ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE OVER A BROAD RANGE OF TEMPERATURES

V. A. Kargin, T. I. Sogolova, L. A. Nadareishvili

Summary

The mechanical properties of the spherulite structure and the character of its breakdown in uniaxial stretching of isotactic polypropylene films have been investigated over a broad temperature range. Film stretching at different temperatures affords different breakdown patterns of the spherulite structure. At 20° brittle breakdown takes place with the spherulites remaining practically intact. At 50—70° considerable deformation with necking occurs, but with retention of the central parts of the spherulites and their interfacial boundaries. At 120° there is very large deformation, accompanied by breakdown of the spherulites into separate fibrils. At 140° the films break down at comparatively low deformation (breakdown of the specimen may be accompanied by fusing down of the rupture faces). The non-simultaneous appearance of various spherulites and supra-spherulite formations leads to differences in packing density, structure, size, and mechanical properties of these elements, a consequence of which is their non-simultaneous breakdown on stretching of the films. The decrease in sharpness of the neck boundary as the thickness of the specimens increases (other conditions being equal) is associated with the superposition of numerous micronecks formed in the separate structural elements of the film.