

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1964

Том VI

№ 9

УДК 678.01:53+678.74

ДЕФОРМИРОВАНИЕ НАДСФЕРОЛИТНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИСТИРОЛА

B. A. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова

В настоящее время стало очевидным, что надмолекулярная структура полимеров оказывает существенное влияние на их механические свойства [1—5]. В связи с этим возникла необходимость оценить роль отдельных надмолекулярных образований в процессе деформирования полимерных материалов с тем, чтобы получать структуры, оптимальные для данного вида механических воздействий.

Сравнительно недавно было обнаружено, что в полимерах возникают надмолекулярные образования типа лент, пластин и более сложных форм, причем элементами структуры этих образований являются не отдельные цепи или пачки цепей, а в той или иной мере развитые сферолиты [6]. Настоящая работа посвящена изучению процесса деформирования отдельных сферолитов и построенных из них лент и пластин. В качестве объекта исследования был выбран изотактический кристаллический полистирол, в котором могут быть получены различные надмолекулярные структуры в зависимости от условий кристаллизации и наличия или отсутствия пластификатора [6].

Образцы для исследования готовили следующим образом: очищенный от атактической части полистирол, пластифицированный хлористым цетилом [6], расплавляли между двумя предметными стеклами при 275° в течение 1—2 мин. и кристаллизовали при 160° (длительность кристаллизации от 45 мин. до 2 час.). Изменение структуры в процессе деформации изучали при помощи поляризационного микроскопа МИН-8.

Из-за сравнительно малой скорости кристаллизации полистирола как чистого, так и пластифицированного в пленках из него возникают различного рода надмолекулярные образования — отдельные сферолиты, сферолитные ленты и пластины из лент, разделенные не успевшими закристаллизоваться аморфными областями. При одноосном растяжении пленок можно проследить за деформированием этих структур.

Одноосно растянутый сферолит представлен на рис. 1, а, б. Вдоль направления силового поля из него вытягиваются фибрillлярные тяжи (рис. 1, а), в результате чего при увеличении степени деформации пленки сферолит принимает ромбовидную форму (рис. 1, б).

На рис. 2, а представлен результат одноосного растяжения сферолитной ленты, расположенной вдоль направления механического силового поля, т. е. внешняя сила приложена перпендикулярно линиям контакта сферолитов. В пластифицированном полистироле прочность контактов между сферолитами в ленте оказывается намного меньше, чем модуль упругости самих сферолитов, в результате чего контакты между сферолитами в процессе растяжения нарушаются без заметной деформации самих сферолитов. Сферолиты ленты расходятся и между ними возникают фибрillлярные перетяжки, образование которых свидетельствует о взаимопроникновении сферолитов в процессе роста лент.

Следует заметить, однако, что наряду с указанным типом растяжения, даже в пределах одной и той же ленты, деформирование может носить существенно другой характер. Между сферолитами возникают образования типа бипирамид с четко выраженной правильной геометрической огранкой, имеющие фибрillлярную структуру (рис. 2, б, в). Эти образования связаны фибрillлярными перетяжками со сферолитами, между которыми они образовались. При увеличении степени деформации эти перетяжки могут разрываться (рис. 2, в). Образования с правильной геометрической огранкой являются, возможно, своеобразной формой кристаллизации полистирола в силовом поле, причем кристаллы строятся из вытянувшихся из сферолита ориентированных силовым полем фибрill. Многочисленные наблюдения показали, что дальнейшее растяжение таких кристаллов не может происходить без их разрушения, поэтому они являются слабыми местами пленки, и в их центре часто возникают дыры (рис. 3, а), которые развиваются, принимая довольно правильные геометрические очертания и разрастаются до размеров, в несколько раз превышающих размеры сферолитов (рис. 3, б, в). Если такая дыра в процессе роста выходит к боковой поверхности пленки, то образуется трещина, развитие которой приводит к разрыву образца (рис. 3, г). Тот или другой характер деформации ленты, расположенной вдоль направления внешнего силового поля, зависит от структуры и площади поверхности контакта сферолитов.

На рис. 4 представлен результат одноосного растяжения сростка двух сферолитов, причем линия их контакта расположена под углом к направлению силового поля. В данном случае происходит деформирование каждого сферолита в отдельности с вытягиванием фибрillлярных тяжей вдоль направления силового поля. Линия контакта сферолитов остается без изменения. Такой характер растяжения связан, очевидно, с тем, что прочность зоны контакта сферолитов выше, чем слагающая действующей силы в направлении, перпендикулярном линии контакта.

Если лента расположена перпендикулярно направлению внешнего силового поля, то в процессе одноосного растяжения контакты между сферолитами ленты не нарушаются и единственным результатом деформации является расширение ленты в направлении силового поля.

На рис. 5, а, б, в представлен результат одноосного растяжения пластины, образованной из примыкающих друг к другу лент, в направлении, перпендикулярном осям лент. В случае наличия границ раздела между лентами, ленты расходятся, и расстояние между ними увеличивается, так как растягивается заключенная между лентами не успевшая закристаллизоваться часть полистирола. При достаточно больших деформациях происходит разрушение этого участка пленки в пограничных с лентами областях (рис. 5, в).

Следует отметить, что в процессе деформации может происходить увеличение размеров рассмотренных типов структур (рис. 6, а, б).

Таким образом, нами показано на примере кристаллического полистирола, что характер деформирования надсферолитных образований в высокой степени зависит от направления их расположения по отношению к внешнему силовому полю, точнее от величины слагающей действующей силы в направлении, перпендикулярном линиям контакта сферолитов и сферолитных лент. Тем самым впервые прямыми методами экспериментально исследована зависимость механических свойств анизотропных надмолекулярных образований от направления приложенного силового поля.

Выводы

1. Прослежен характер деформации надмолекулярных образований в пластифицированном кристаллическом полистироле: отдельных сферолитов, образованных из сферолитов лент, и пластин, состоящих из лент.

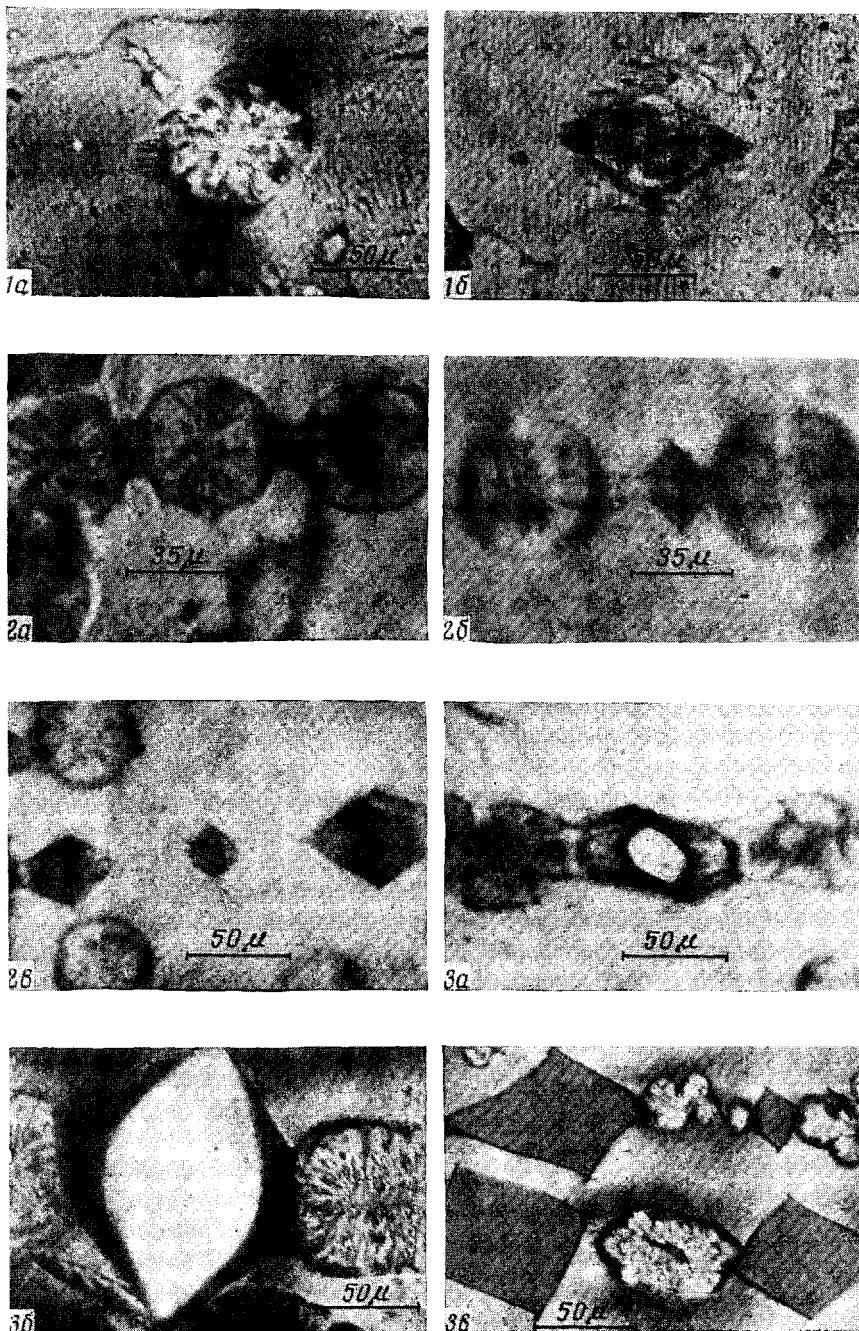
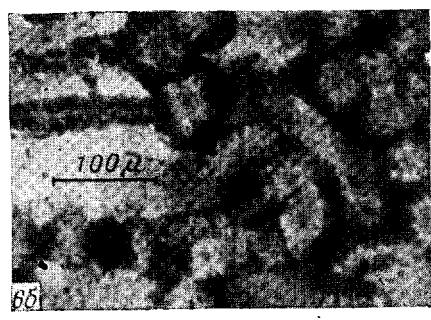
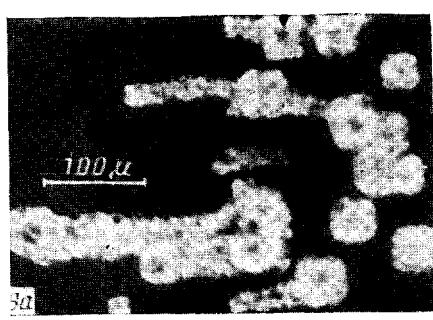
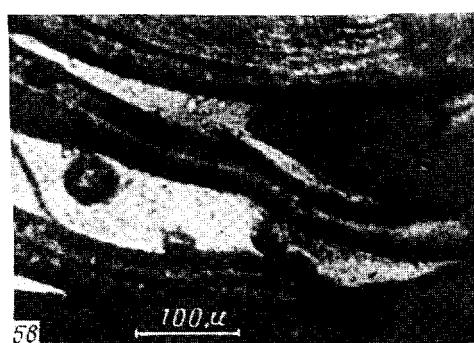
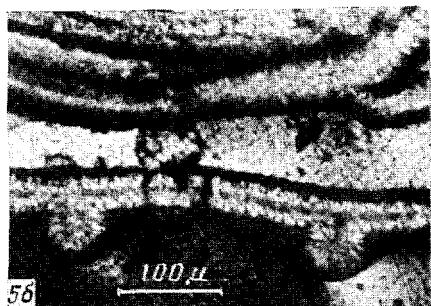
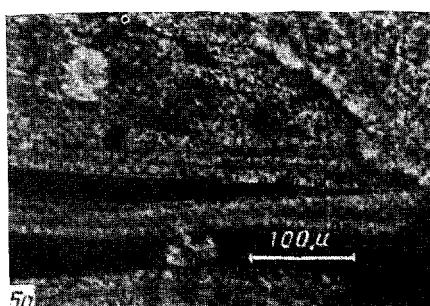
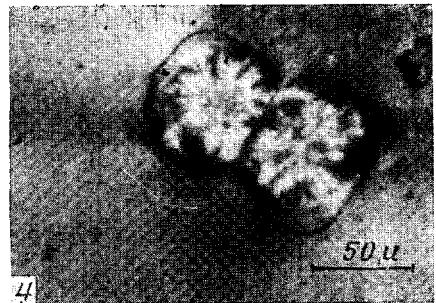
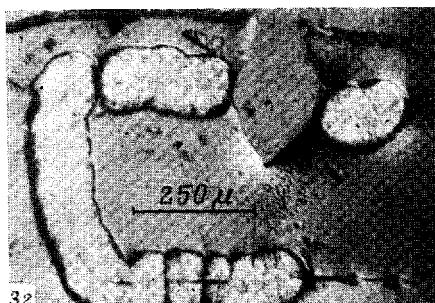


Рис. 1—6. Микрофотографии одноосно растянутых пленок кристаллического полистирола, пластифицированного 18 мол.-% хлористого цетила:

1 — отдельный сферолит. Степень деформации пленки: а — 130%; б — 200%; 2 — сферолитная лента: а — фибрillлярные перетяжки между сферолитами; б, в — ромбовидные образования между сферолитами; степень деформации пленки 80%; 3 — типы разрушения ромбовидных образований. Степень деформации пленок порядка 100%; 4 — сросток двух сферолитов. Степень деформации пленки 200%; 5 — пластины из сферолитных лент: а — до деформации; б — после деформации пленки на 20%; в — после деформации пленки на 30%; 6 — увеличение размеров надсферолитных образований при растяжении: а — до растяжения; б — после растяжения пленки на 30%



2. Показано, что при растяжении отдельного сферолита вытягиваются фибрillлярные тяжи и возникает отчетливая ромбовидная огранка.

3. Показано, что при одноосном растяжении лент характер их деформации определяется направлением расположения ленты относительно внешнего силового поля.

4. При растяжении лент, расположенных вдоль направления силового поля, нарушаются контакты между сферолитами в ленте и возникают либо перетяжки волокнистой структуры, либо образования типа бипирамид с четкой геометрической огранкой.

5. При растяжении пластин, образованных из лент, в направлении, перпендикулярном оси лент, наблюдается расширение лент; ленты расходятся и разрушение образца происходит на границах не успевшей закристаллизоваться части пленки с лентами.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карапова

Поступила в редакцию
14 VIII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Докл. АН СССР, **142**, 627, 1962.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Докл. АН СССР, **142**, 844, 1962.
3. А. В. Ермолина, Л. А. Игонин, Л. А. Полосова, И. И. Фарберова, К. Н. Власова, Докл. АН СССР, **138**, 614, 1961.
4. Т. И. Соголова, Диссертация, М., 1963.
5. Г. П. Андрианова, Диссертация, М., 1963.
6. Г. Ш. Талипов, Диссертация, М., 1962.

DEFORMATION OF THE SUPRASPERULITE FORMATIONS OF PLASTICIZED ISOTACTIC POLYSTYRENE

V. A. Kargin, T. I. Sogolova, N. Ya. Rapoport-Molodtsova

Summary

The deformation of the supramolecular structures (isolated spherulites, spherulite ribbons and laminates of several ribbons) has been investigated. The character of the deformation of the anisodiametric supramolecular structures has been shown to depend upon their alignment with respect to the applied field of force. It has been noted that on breakdown of the spherulite ribbons structures of definite geometrical facets are formed and the nature of these structures has been discussed.