

УДК 678.01:53+678.724

**ОБ ОСОБЕННОСТИХ НЕОБРАТИМЫХ ДЕФОРМАЦИЙ  
В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИОЛЕФИНАХ**

*B. A. Каргин, T. I. Соголова,  
H. П. Павличенко-Красникова*

Одной из важных характеристик любых полимерных материалов является их способность к необратимым деформациям. Слабое межмолекулярное взаимодействие и отсутствие сшивок молекулярных цепей в полиолефинах являются важными предпосылками к возникновению в них текучести. С другой стороны, своеобразное строение кристаллических полиолефинов, по сравнению с аморфными, может привести к новым и неожиданным особенностям процессов течения.

Изучение релаксационных явлений в кристаллических полиолефинах, проведенное на приборе Александрова — Гаева, показало, что в условиях динамической деформации сжатия [1] проявление необратимых деформаций наблюдается значительно ниже  $T_{пл}$  этих полимеров: например, у изотактического полипропилена — при  $+105^\circ$ , а у полипропилена, содержащего силиконовое масло, при  $+65^\circ$ . Внешний вид некоторых образцов до и после опытов представлен на рис. 1\*.

Микроскопическое исследование структуры этих образцов в широком интервале температур показало, что крупные надмолекулярные структуры (сферолиты, ленты из сферолитов) сохраняются без изменения вплоть до  $T_{пл}$  (у полипропилена с силиконовым маслом — до  $+165^\circ$ ).

Это свидетельствует о том, что при деформации сжатия необратимые деформации (значительно ниже  $T_{пл}$ ) обусловлены перемещением достаточно крупных элементов надмолекулярных структур друг относительно друга в условиях силового воздействия и повышенной температуры.

Так как полиолефины линейны и невулканизованы, было проведено исследование релаксации напряжения в полипропилене (при деформации растяжения, не превышающей 15%) с целью изучения условий возникновения текучести. В результате этих исследований [2—4] было найдено, что полное исчезновение напряжения в растянутом полипропилене обусловлено образованием и развитием трещин.

Это явление связано со спецификой строения кристаллических полимеров, с изменчивостью надмолекулярных структур в условиях теплового и механического воздействия.

В связи с этим изучали влияние температуры на надмолекулярные структуры полипропилена: образцы полипропилена расплавляли при  $180^\circ$ , затем пленки (толщиной  $\approx 20 \mu$ ) помещали в терmostат, где выдерживали в течение различного времени при  $140^\circ$ , а затем исследова-

\* После прогрева образцов в течение 5 час. при температурах, близких к  $T_{пл}$ , их форма не изменилась.

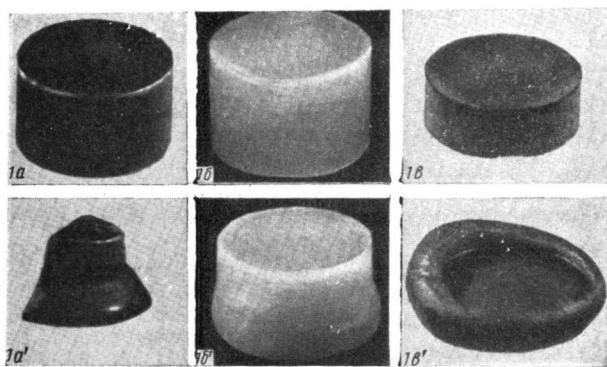


Рис. 1. Внешний вид образцов полиолефинов до (*a*, *b*, *b'*) и после *a'*, *b'*, *b'* испытания на частотном приборе ( $\times 2$ ):

*a*, *a'* — изотактический полипропилен, *b*, *b'* — полиэтилен низкой плотности, *b*, *b'* — сополимер этилена с пропиленом (80%)

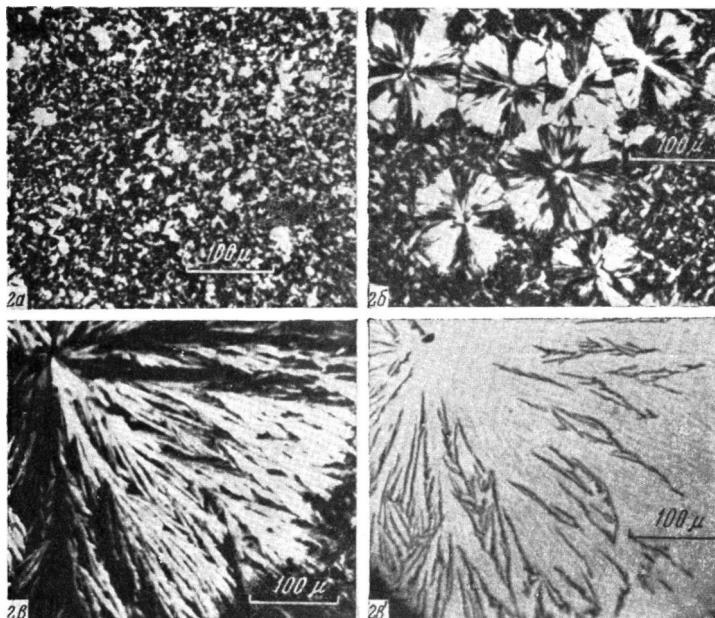


Рис. 2. Влияние длительности прогрева при  $140^{\circ}$  на надмолекулярные структуры в тонких ( $\approx 20 \mu$ ) пленках полипропилена в течение различного времени:

*a* — 30 мин., *b* — 1 час, *c*, *c'* — 4 часа (*c'* — получена в параллельных николях)

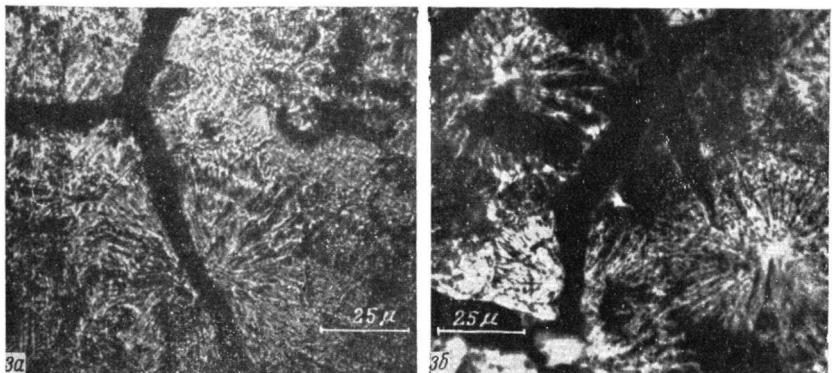


Рис. 3. Влияние длительности прогрева при  $140^{\circ}$  на надмолекулярные структуры в толстых ( $\approx 700 \mu$ ) пленках полипропилена в течение различного времени: *a* — 2 часа, *b* — 6 час.

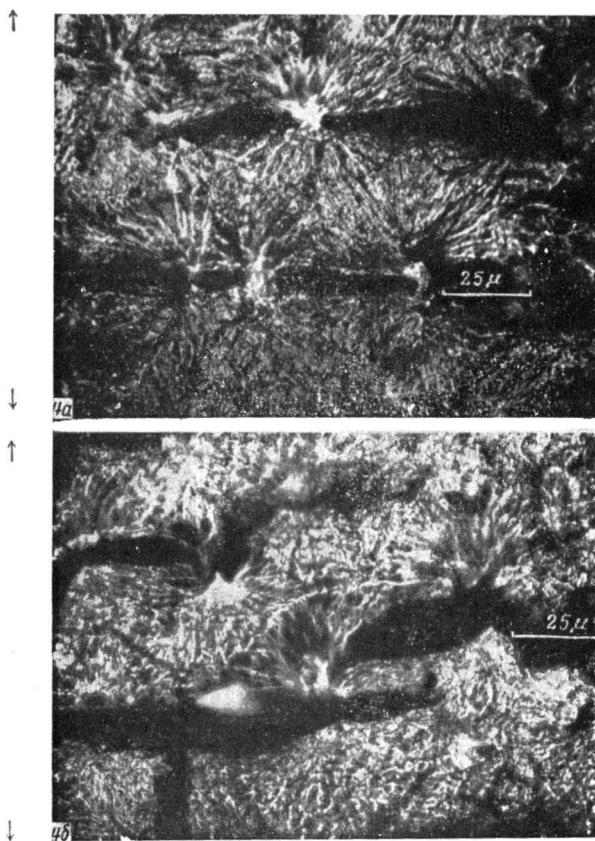


Рис. 4

Рис. 4. Структура поверхности образцов полипропилена, находившихся в напряженном состоянии при  $160^{\circ}$  в течение 2 час.

Деформация образцов: *a* — 5%, *b* — 7%. Направление растяжения указано стрелками.

Рис. 5. Кристаллоидобные образования на поверхности образцов полипропилена, находившихся в напряженном состоянии при различных температурах: *a* —  $160^{\circ}$ , *b* —  $140^{\circ}$ , *c* —  $100^{\circ}$ .

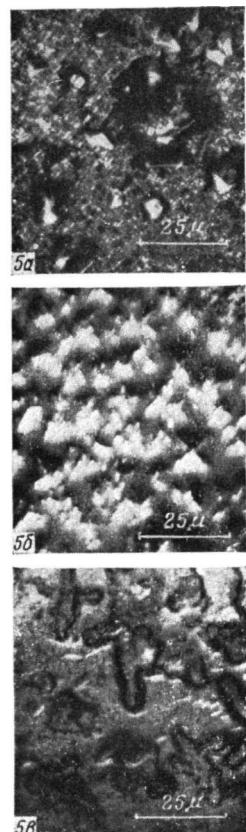


Рис. 5

ли в поляризованном свете при помощи микроскопа МИН-8. Как видно из рис. 2 (*a* — *e*), в результате прогрева происходит значительный рост сферолитов (через 4 часа они достигают 700—800  $\mu$ ). Вместе с увеличением размеров сферолитов увеличивается их дефектность, что отчетливо показано на микрофотографии (рис. 2, *e'*), полученной в параллельных николях. Изучение надмолекулярных структур в толстых пленках (толщиной  $\approx 700 \mu$ ) при помощи металлографического поляризационного микроскопа МИМ-8М показало, что в результате прогрева при высоких температурах (только при 160—140°) на поверхности образцов появляются рельефные сферолиты (рис. 3). Образующиеся трещины проходят по радиусам через центры сферолитов.

На поверхности напряженных образцов полипропилена, подвергавшихся релаксации напряжения (при 160 и 140°), также возникают четкие сферолиты, но и в них трещины, располагаясь перпендикулярно и параллельно направлению действия внешней силы, проходят также по радиусам через центры сферолитов (рис. 4). При более же низкой температуре на поверхности образцов сферолиты не образуются, но во всех образцах, деформированных при температурах от 160 до 60°, возникают кристаллоподобные образования с правильным ограничением (рис. 5).

Эти и другие [2] данные свидетельствуют о том, что в полипропилене при высокой температуре, особенно в напряженном состоянии интенсивно протекают процессы структурообразования, приводящие к росту надмолекулярных структур и увеличению дефектности образцов. При более низкой температуре эти процессы протекают в гораздо меньшей степени.

Из всего сказанного становится очевидным, что наличие в кристаллических полимерах сложной системы надмолекулярных структур, изменяющихся с течением времени под влиянием температуры и приложенного напряжения, приводит, как показано на полиолефинах, к специфическим особенностям необратимой деформации.

При растяжении необратимая деформация может осуществляться за счет перемещения настолько больших структурных элементов, что такое перемещение обязательно приводит к нарушению сплошности, развитию трещин и преждевременному разрушению образцов. В этих условиях скорость развития трещин превышает скорость релаксационных процессов.

Следует заметить, что введение в полипропилен аморфного полимера — полизобутилена, увеличивая скорость релаксационных процессов, приводит к развитию текучести без образования трещин [5].

Это может явиться одним из способов, при помощи которых можно избежать развития трещин в кристаллических полиолефинах при их использовании в качестве конструктивных материалов.

Развитие трещин в полипропилене при деформации растяжения отнюдь не исключает возможности течения при высоких температурах в условиях всестороннего сжатия с небольшим перепадом давлений.

## Выводы

1. Исследование релаксационных явлений в кристаллических полиолефинах показало, что необратимая деформация в этих полимерах (в условиях силового воздействия, при температурах ниже  $T_{пл}$ ) обусловлена перемещением крупных элементов надмолекулярных структур.
2. Исследование релаксации напряжения в кристаллическом полипропилене показало, что при растяжении в образцах развиваются трещины, которые приводят к их разрушению.
3. Релаксация напряжения в изотактическом полипропилене осложняется процессами структурообразования (наиболее интенсивно протекающими при высоких температурах), приводящими к значительному увеличению дефектности образцов.

4. Введение в полипропилен аморфного полимера — полизобутилена приводит к уменьшению количества трещин и может явиться одним из возможных путей предотвращения их возникновения в напряженных образцах.

5. Образовавшиеся в полипропилене трещины свидетельствуют о том, что для необратимого перемещения или разрушения существующих в нем надмолекулярных структур необходимо действие очень больших напряжений, равных прочности материала.

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

Поступила в редакцию  
4 IV 1964

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. П. Павличенко, Высокомолек. соед., 4, 738, 1962.
2. В. А. Кагрин, Т. И. Соголова, Н. П. Павличенко, Докл. АН СССР, 147, 407, 1962.
3. Т. И. Соголова, Н. П. Павличенко, Тезисы докладов на XIII конф. по высокомолек. соединениям, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 5.
4. В. А. Кагрин, Т. И. Соголова, Н. П. Павличенко. Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 107.
5. Н. П. Красникова, Диссертация, М., 1964.

---

#### SPECIFIC FEATURES OF IRREVERSIBLE DEFORMATIONS IN CRYSTALLINE POLYOLEFINS

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

#### Summary

A study of the relaxation effects in crystalline polyolefins has shown that under conditions of stress and elevated temperatures (much lower than the melting point) irreversible deformations are due to mutual displacement of quite large supermolecular structural elements. On stretching, such displacement necessarily causes breaks in the continuity, the formation of cracks and premature breakdown of the specimens.

---