

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1966

Том VIII

№ 8

УДК 678.01:53+678.742

ДЕФОРМАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИБУТИЛЕНА

В. А. Каргин, И. Ю. Царевская

До последнего времени способность к обратимым деформациям присыпалась целиком и полностью каучукоподобным полимерам. Недавно было показано [1, 2], что и кристаллические полимеры могут до некоторой степени деформироваться обратимо. Однако для этого создавали некоторые искусственные условия, например, сокращение образца проводили вблизи температуры плавления кристаллических структур ($T_{\text{пл}}$), где значительно возрастает кинетическая подвижность структурных элементов, или брали полимер, содержащий разветвления в молекулярной цепи, что приводило к большой дефектности кристаллических образований.

Данная работа посвящена изучению деформации растяжения и самопроизвольного сокращения хоропю закристаллизованного полибутилена (ПБ) в широком интервале температур в зависимости от условий структурообразования.

Для исследований использовали полибутилен, полученный стереоспецифической полимеризацией, тщательно очищенный от низкомолекулярных примесей и аморфной фракции. Выделенный кристаллический продукт имел следующие показатели: $M = 250\,000$ (определенный вискозиметрическим методом), $T_{\text{пл}} = 110^\circ$ (определенная по исчезновению двулучепреломления в поляризованном свете), температура стеклования $T_c = -35^\circ$ (определенная термомеханическим методом), плотность $D = 0,93$ (определенная методом градиентных труб).

Образцы готовили в виде пленки толщиной 50–100 μ прессованием из расплава. Процесс структурообразования определяется многими факторами. Для получения сравнимых результатов мы старались сохранить постоянными все условия. Изменили только температуру кристаллизации, что позволило получить образцы с большим разнообразием в морфологии и размерах структурных образований.

Полибутилен выдерживали в течение 1,5 час. при 160° и охлаждали до требуемой температуры со скоростью 2 град/сек. Кристаллизация проходила за 4 часа, затем следовало быстрое охлаждение до комнатной температуры. При температуре кристаллизации (T_k) 95° образуются очень мелкие сферолиты (до 10 μ). Кристаллизация при температурах ниже 80° приводит к получению сферолитов диаметром до 100 μ . Наиболее крупные сферолиты (300–700 μ) получаются при $T_k 85–88^\circ$.

Приготовленные образцы подвергали одноосному изотермическому растяжению на ручном динамометре, который закрепляли на вращающемся столике поляризационного микроскопа МИН-8, что давало возможность наблюдать деформацию определенного сферолита. Для получения сведений об общем характере изменения механических свойств использовали динамометр Шоппера с самописцем.

Растяжение при 20° пленок, полученных при различных T_k , показали, что в одних случаях деформация проходит с типичным для кристаллических полимеров [3, 4] скачкообразным изменением свойств и носит в основном необратимый характер, в других нет резко выраженного перехода в ориентированное состояние и имеет место значительное восстановление исходной структуры после снятия нагрузки.

На рис. 1 представлены графики «усилие — удлинение» для обоих случаев. Кривая 1 описывает первый тип деформации. При достижении

определенного напряжения образец переходит в анизотропное состояние, что соответствует возникновению «шейки» (горизонтальный участок кривой), величина которой определяет относительное удлинение образца. Шейка развивается за счет недеформированной части до тех пор, пока весь образец не перейдет в ориентированное состояние.

На рис. 2, а дана микрофотография шейки. Можно видеть резкую границу между недеформированной частью образца и деформированной, где сферолиты приняли вытянутую эллипсообразную форму. При дальнейшем

разрушении сферолиты теряют свою индивидуальность, распадаясь на отдельные структурные элементы — фибриллы. Структура шейки принимает гомогенный характер (рис. 2, б).

Рентгенограмма шейки, снятая через несколько часов после освобождения образца из зажимов динамометра, показывает ту же текстуру, что и шейка в напряженном состоянии (рис. 3). Прогрев шейки при $90-95^\circ$ приводит лишь к незначительной усадке. Подобным образом деформируют пленки, полученные при T_k ниже 80 и выше 94° . Они имеют, как правило, мелкие сферолиты, не больше 100 μ в диаметре.

Совершенно иначе ведут себя при растяжении пленки, полученные при T_k 85—88° (с размерами сферолитов 300—600 μ). Кривая 2 (рис. 1) соответствует их деформации при 20°.

Рис. 1. Одноосное растяжение пленки кристаллического полибутилена при 20°:

1 — образцы кристаллизовались при $T_k < 85^\circ$, 2 — образцы кристаллизовались при $T_k = 85-88^\circ$

Характерно значительно меньшее напряжение, при котором начинаются структурные изменения в образце и постоянная зависимость удлинения от прилагаемой нагрузки.

При наложении растягивающего усилия все сферолиты почти одновременно меняют форму, удлиняясь в направлении растяжения. Образец мутнеет равномерно по всей длине. Изменяется двулучепреломление сферолитов. Области, перпендикулярные направлению растяжения, темнеют, и постепенно сферолит теряет четкие очертания. Часто растяжение сопровождается появлением концентрических темных дуг эллипсов, большие оси которых соответствуют направлению растяжения сферолитов. Относительное удлинение образца соответствует величине относительного удлинения каждого отдельного сферолита. При снятии нагрузки сферолиты возвращаются к исходной форме и размерам, а образец становится прозрачным.

Растяжение и сокращение образца можно проводить многократно. Причем, если сохранять относительное удлинение постоянным, то доля обратимой деформации остается неизменной. Так, при растяжении на 100% обратимая деформация составляет 80—85%, а при растяжении на 50% образец садится полностью и мгновенно.

По мере возрастания относительного удлинения процент обратимости понижается за счет роста остаточной деформации. На рис. 4 показано соотношение пластической и эластической деформаций в процессе вытяжки отдельных сферолитов ПБ, а микрофотографии рис. 5 дают представление о происходящем при этом изменении структуры (см. также рентгенограммы рис. 6).

Обратимая деформация носит релаксационный характер, поэтому измерения остаточной деформации проводили через несколько дней после вытяжки или после 3—4-часового прогрева при 50—60°.

К статье В. А. Каргина, И. Ю. Царевской

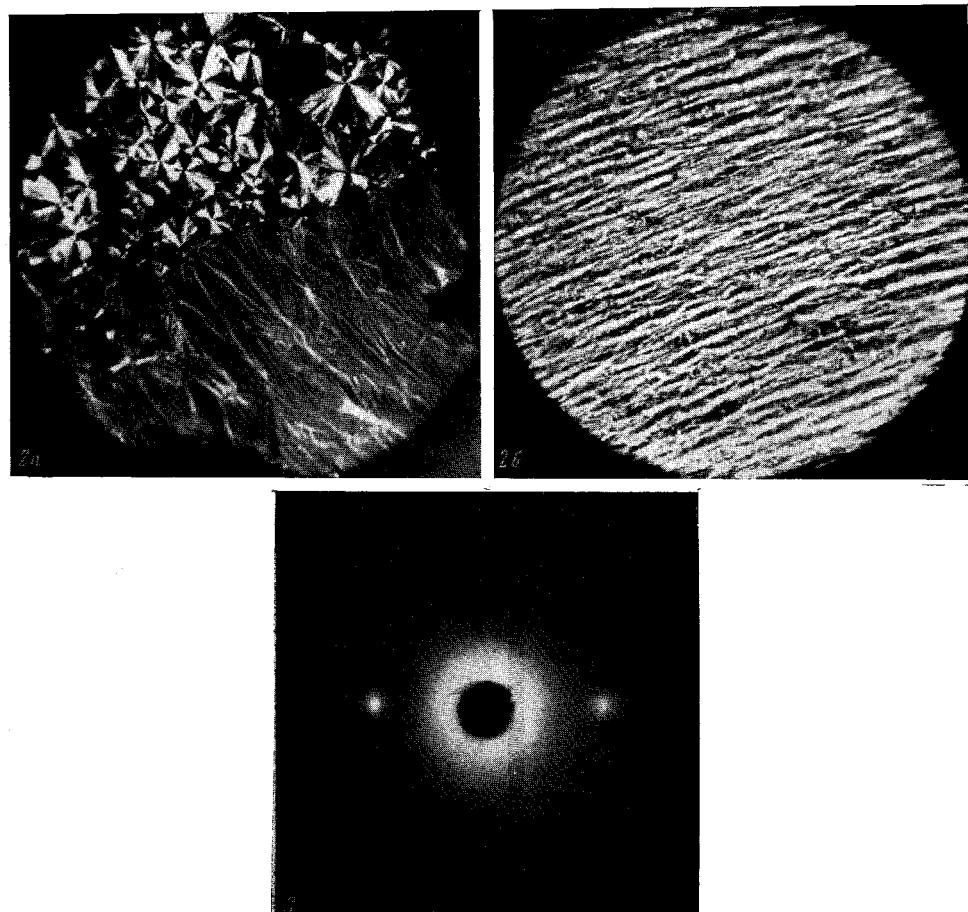


Рис. 2. Вид «шейки» полибутилена: *a* — на II участке кривой «усилие — удлинение»,
b — на III участке кривой «усилие — удлинение»

Рис. 3. Рентгенограмма «шейки» ПБ при растяжении образца на 100%

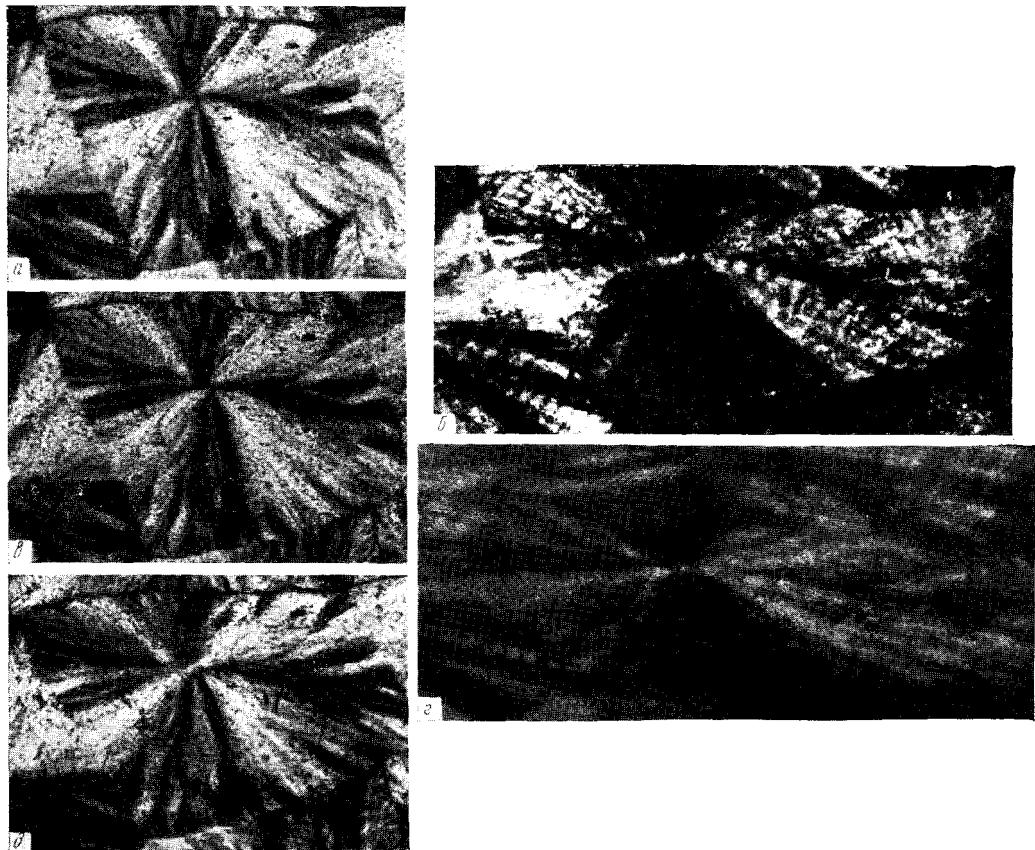


Рис. 5. Изменение сферолита в процессе растяжения и сокращения (вид в поляризованном свете):

а — до растяжения, б — сферолит растянут на 40%, в — усадка, г — сферолит растянут на 80%, д — усадка

К статье В. А. Каргина, И. Ю. Царевской

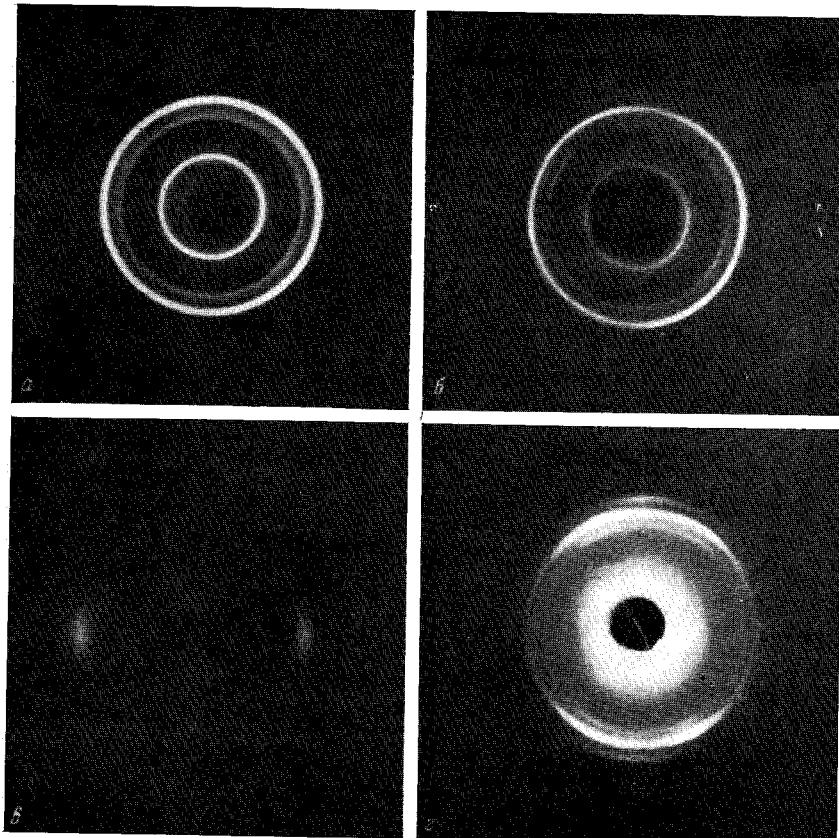


Рис. 6. Рентгенограмма ПБ, полученного при T_k 85° и растянутого на 150% (а), на 100% (б), на 300% (в), сократившегося после растяжения на 300% (г)

Повышение температуры растяжения приводит к изменению соотношения остаточной и обратимой деформаций в пользу первой. При этом на графиках «усилие — удлинение» (рис. 7) появляется шейка. Однако такая шейка проявляет значительную эластичность и не имеет четко обозначенных границ; между недеформированными сферолитами и хорошо ориентированными в шейке существует область переходного состояния.

Образцы, необратимо деформирующиеся при температурах выше T_c , хрупко рвутся ниже -35° . Однако пленки, полученные при $T_k = 85-88^\circ$, растягиваются при -40° и более низких температурах. Правда, относительные удлинения не превышают 50%, но деформация полностью обратима при температуре опыта и восстановление исходных размеров сферолитов происходит мгновенно после разрыва образца.

Итак, полибутилен, закристаллизованный при $85-88^\circ$, приобретает способность обратимо деформироваться в пределах кристаллического состояния, причем упругие деформации, не сопровождающиеся разрушением структур, достигают многих десятков процентов. Способность к обратимым деформациям кристаллического полибутилена, вероятно, заложена в особом построении надмолекулярных образований, происходящем при определенных условиях кристаллизации, что часто находит свое внешнее выражение в больших размерах сферолитов. Можно предположить, что условия благоприятствуют созданию крупных фибриллярных образований, представляющих собой энергетически устойчивые структурные элементы, состоящие из многих более мелких фибрилл. В начальной стадии растяжения происходит перемещение макрофибрилл. При этом порядок в микрофибриллах и пачках еще не нарушается, о чем свидетельствует рентгенограмма (рис. 6).

Появлению текстуры на рентгенограмме соответствует разрушение макрофибрилл и необратимое перемещение отдельных фибрилл в направлении силового поля. Обратимость деформации, по-видимому, обеспечивает макрофибриллы, которые обладают большей гибкостью формы. Гибкость таких фибрилл обусловлена не только их размерами, но и химической природой молекулярной цепи полибутилена. Известно, что гибкость цепи оценивается, например, величиной сегмента. У полибутилена величина термодинамического сегмента составляет 30 углеродных атомов [5]. Величина сегмента типичных каучуков равна 20—40 углеродным атомам.

Таким образом, изменением температурного режима кристаллизации можно получить полимерный материал двух различных типов. Один тип

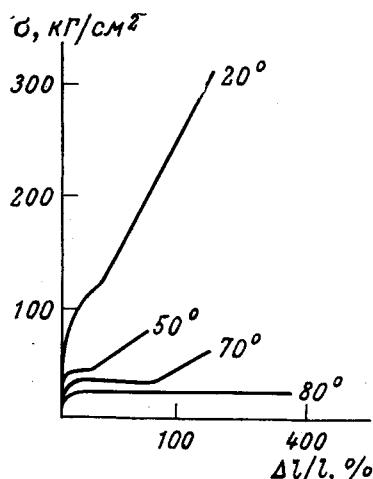


Рис. 7. Растяжение пленок ПБ ($T_k = 85-88^\circ$) при нагревании

величина термодинамического сегмента составляет 30 углеродных атомов [5]. Величина сегмента типичных каучуков равна 20—40 углеродным атомам.

Таким образом, изменением температурного режима кристаллизации можно получить полимерный материал двух различных типов. Один тип

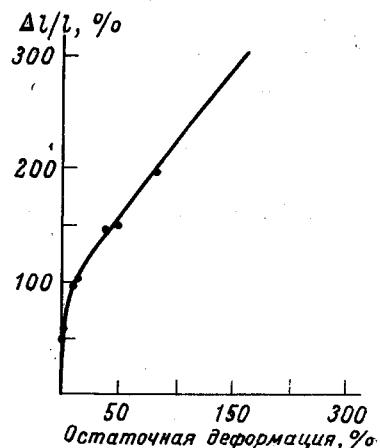


Рис. 4. Растяжение и сокращение сферолитов полибутилена ($T_k = 85-88^\circ$) при 20°

полибутилена характеризуется разрушением кристаллических образований при деформации, связанным с необратимым перемещением первичных структурных элементов. Другой будет деформироваться с восстановлением структуры и формы исходного образца после снятия усилия.

Выводы

В работе показано, что в соответствующих условиях структурообразования полибутилен приобретает способность к значительным обратимым деформациям в пределах кристаллического состояния. Кристаллические образования (сферолиты) ведут себя как однородное тело, деформации которого соответствуют деформации образца в целом.

Институт нефтехимического синтеза
АН СССР

Поступила в редакцию
10 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 4132, 1964.
2. В. А. Каргин, И. Ю. Царевская, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд. «Наука», 1964, стр. 219.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 27, 1208, 1953.
4. Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 150, 331, 1963.
5. Г. М. Павлюченко, Г. В. Гатовская, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 147, 150, 1962.

DEFORMATION OF CRYSTALLINE POLYBUTYLENE

V. A. Kargin, I. Yu. Tsarevskaya

Summary

At corresponding structure formation conditions crystalline polybutylene could show high reversible deformations within crystalline state. Crystalline formations (spherulites) behave as homogeneous bodies which deformation correspond to the deformation of the whole sample. Thus the elastic deformation without structure degradation could reach some tens per cent.