

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

1967

№ 2

УДК 678.742.01:53

О МЕХАНИЗМЕ БОЛЬШИХ ДЕФОРМАЦИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Карадаш

Начиная с самых ранних работ по природе высокоэластичности каучука, рассмотрение механизма больших деформаций полимеров основывалось на представлениях о гибкости макромолекул и связанных с ней конформационных переходах. При этом считали, что развитие больших деформаций возможно либо в области высокоэластического состояния полимеров, либо в области стеклообразного состояния при воздействии больших механических сил (вынужденная эластичность). И в последнем случае возможность возникновения больших деформаций определялась опять-таки гибкостью макромолекул.

Задачей настоящей работы является описание ряда новых экспериментальных фактов, полученных при исследовании больших деформаций кристаллических полимеров на примере полипропилена в широком интервале температур. Как будет изложено ниже, развитие больших деформаций может происходить и в условиях, когда гибкость макромолекул полностью подавлена, а процесс деформирования осуществляется на надмолекулярном уровне.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования служил изотактический полипропилен «Моплен» с молекулярным весом $2 \cdot 10^5$ и содержанием 98% изотактической части. Методика приготовления образцов описана в работе [1]. Полученные пленки имели хорошо развитую сферолитную структуру с диаметром сферолитов 80–150 μ . Эксперимент состоял в растяжении образцов в разной степени при различных температурах — от температуры жидкого азота (-196°) до 155° и в исследовании характера структуры ориентированного материала с последующим измерением усадки образцов при постепенном повышении температуры. Растяжение образцов проводили на динамометре типа Шоппер при скорости растяжения 4 $\text{мм}/\text{мин}$ (начальная скорость относительной деформации порядка 10^{-2} сек^{-1}), а также на специально сконструированном динамометре со скоростью растяжения 0,5 $\text{мм}/\text{мин}$. Отметим, что в последнем случае при испытаниях в области температур от 0 до -70° образцы помещали непосредственно в холодильную ванну, представляющую собой смесь ацетона с сухим льдом. Деформированные образцы отжигали на поверхности воды или сплава Вуда. Рентгеноструктурные исследования были выполнены на $CuK\alpha$ -излучении с никелевым фильтром. Оптические исследования проводили на поляризационном микроскопе МИН-8.

При обсуждении экспериментальных данных в дальнейшем мы будем пользоваться следующими терминами: низкотемпературная деформа-

ция — по отношению к опытам, проводимым при температурах ниже 0°; высокотемпературная деформация — в отношении измерений, проводимых при температурах выше 20°.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Интерес к данной работе возник в связи с обнаруженной нами [1] возможностью больших деформаций кристаллического полипропилена при определенном размере сферолитов в области низких температур. Так, при размере сферолитов, равном 80—150 μ , удается достичь разрывных удлинений 150—200% при температурах —40° и ниже. В то же

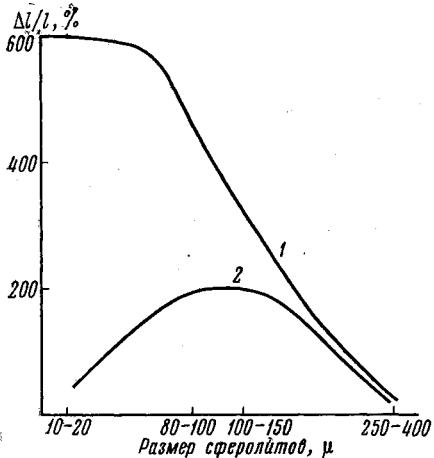


Рис. 1

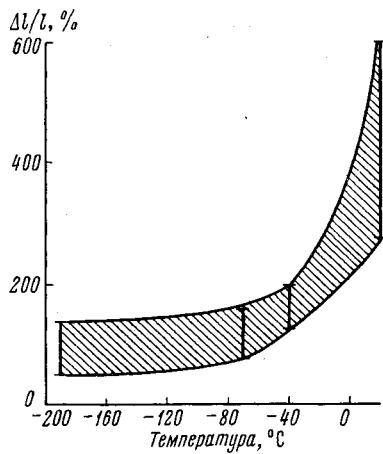


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительной деформации ($\Delta l / l, \%$) при разрыве от размера сферолитов 20° (1) и —40° (2) (данные носят ориентировочный характер)

Рис. 2. Температурная зависимость относительной деформации ($\Delta l / l, \%$) при разрыве пленок (размеры сферолитов 80—150 μ). Штрихованной выделена область, в которую укладываются экспериментальные данные.

время закаленные образцы, также как образцы с мелкосферолитными образованиями (10—20 μ), и атактический полипропилен при тех же условиях деформирования разрушаются без заметных удлинений (см. рис. 1). Еще более разительным является сохранение способности к большишим деформациям (до 140%) вплоть до —196° у полипропилена с размерами сферолитов 80—150 μ . Общий характер температурной зависимости относительных деформаций при разрыве пленок представлен на рис. 2.

Обнаруженный необычный случай больших деформаций полимера в области очень низких температур представляет интерес не только сам по себе, но и в связи с тем, что он позволяет поставить общий вопрос о природе больших деформаций кристаллических полимеров.

Механизм образования шейки. Рассмотрим детально вопрос о механизме образования шейки при деформировании кристаллического полимера в области температур от —196° до 155°.

На рис. 3 представлен характер развития шейки в полипропилене при его низкотемпературной деформации. В начальной стадии вытяжки (20%) весь образец покрывается микрошейками с резкими границами раздела, причем эти шейки развиваются, в основном, внутри сферолитов и лишь частично по их границам (рис. 3, а). Здесь следует говорить не об образовании единой шейки, а о возникновении большого числа микрошееек. При дальнейшем растяжении (рис. 3, б) наблюдается постепенное

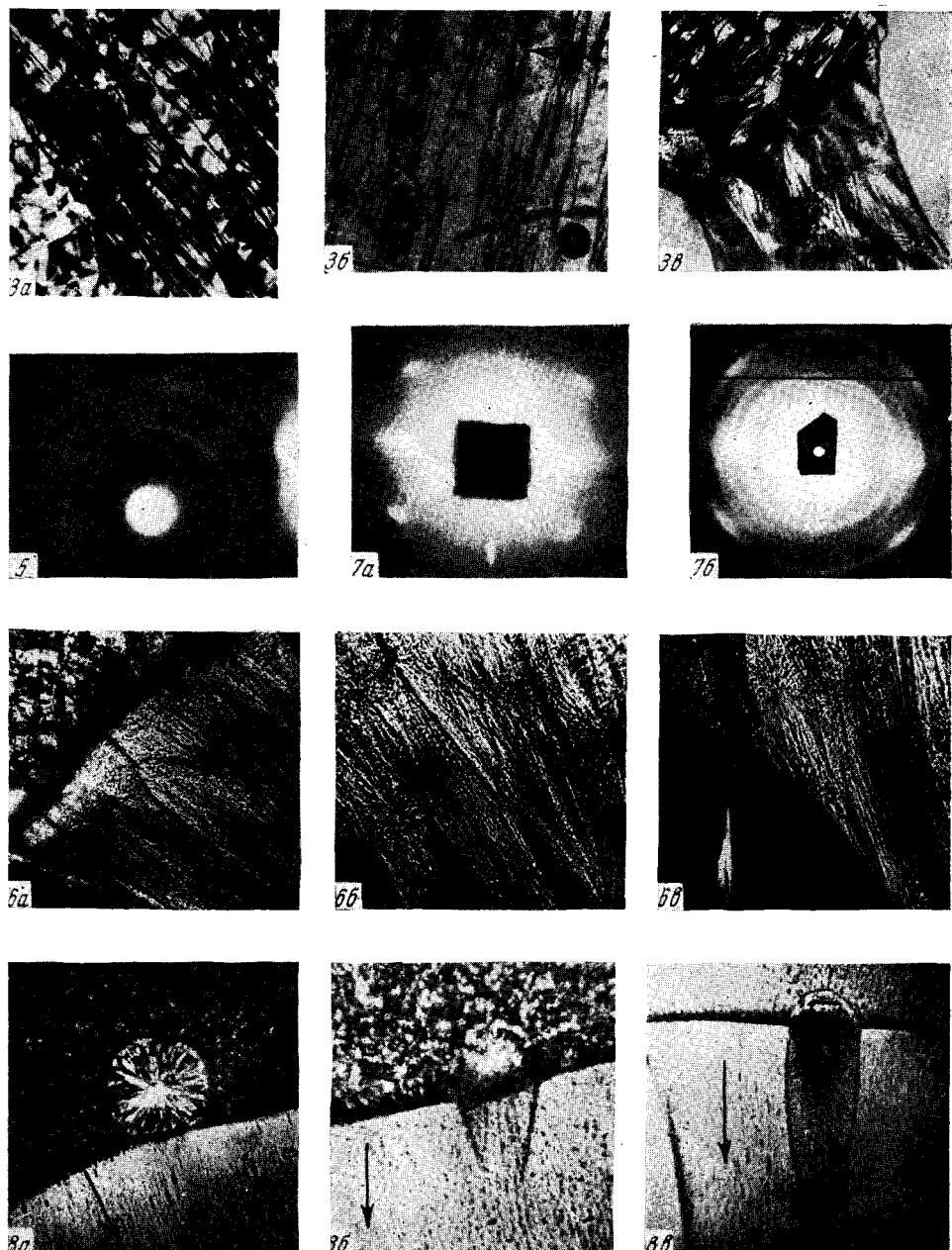


Рис. 3. Микрофотографии, показывающие последовательные стадии (*a*, *b*, *c*) развития больших низкотемпературных деформаций. *a*, *c* — поляризованный, *b* — неполяризованный свет ($\times 45$)

Рис. 5. Рентгенограмма образца, растянутого при -55° на 120%

Рис. 6. Микрофотографии, показывающие последовательные стадии растяжения пленки (*a*, *b*) и начало разрыва образца (*c*) при комнатной температуре (поляризованный свет, $\times 109$)

Рис. 7. Рентгенограммы образцов, растянутых на 300% при комнатной температуре:
a — исходная мелкосферолитная структура, *b* — исходная среднесферолитная структура

Рис. 8. Микрофотографии, показывающие последовательные стадии (*a*, *b*, *c*) растяжения крупного сферолита, находящегося на границе шейки при комнатной температуре (поляризованный свет, $\times 109$)

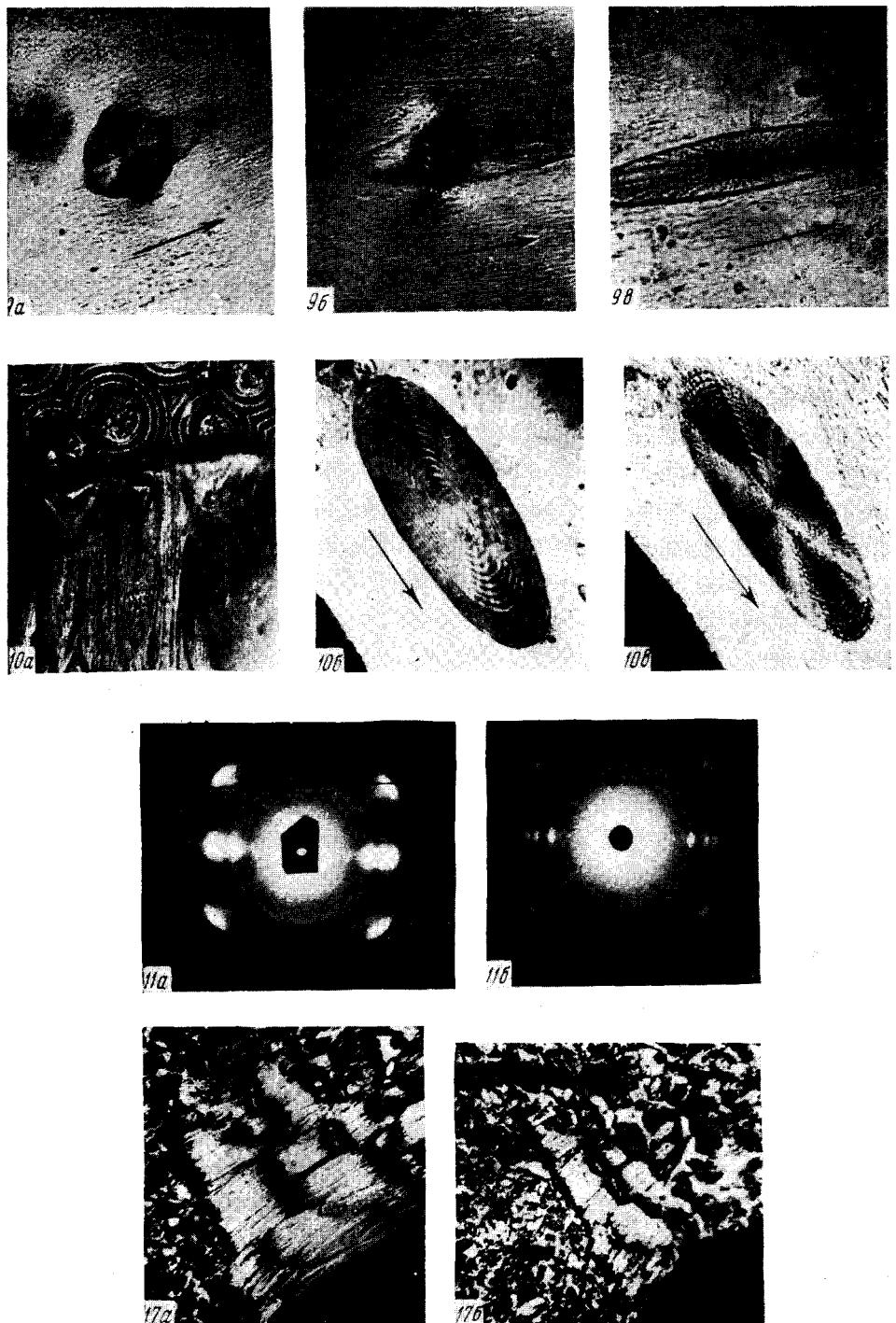


Рис. 9. Микрофотографии, показывающие последовательные стадии (*a*, *b*, *c*) растяжения крупного сферолита в поле мелких в шейке при комнатной температуре (поляризованный свет, $\times 109$)

Рис. 10. Микрофотографии, показывающие картину растяжения кольцевых сферолитов при комнатной температуре (*a* — отраженный свет, $\times 200$; *б* и *в* — поляризованный свет, $\times 109$).

Рис. 11. Рентгенограммы образцов, растянутых на 300% при 90° (*a*) и 145° (*b*)

Рис. 17. Микрофотографии образца, растянутого при 145° на 50% (*a*) и затем отожженного при 160° (*b*) (поляризованный свет, $\times 45$)

развитие микрошееек во все большем числе сферолитов. При этом сохраняется резкая неоднородность деформированного материала. При деформации, близкой к предельной (рис. 3, в), уже можно различить границу общей макрошееки, однако в растянутом образце по-прежнему выделяются индивидуальные сферолиты эллиптической формы с ярко выраженнымми границами раздела между ними. Таким образом, при низкотемпературной деформации распространение шейки в образце происходит весьма своеобразно, а именно, путем постепенного изменения формы самих сферолитов без их разрушения. Такой механизм деформирования обусловлен, по всей вероятности, неоднородностью распределения напряжений в образце, что приводит к неодновременности перехода в шейку различных сферолитов. Поэтому микрошееки развиваются в широком интервале «средних» напряжений, вместо обычно наблюдаемого «напряжения рекристаллизации». Этому отвечает весьма своеобразная картина зависимости напряжения (σ) от относительной деформации (ε), представленная на рис. 4. В описанном случае образование шейки отражается на зависимости $\sigma - \varepsilon$ резким перегибом кривой, так что эффективный модуль убывает по мере развития деформации.

Оптическая картина процесса (рис. 3) ясно показывает существование ориентации на надмолекулярном уровне. Центральным здесь является вопрос, сопровождается ли переход в шейку при низкотемпературных деформациях полным разрушением кристаллической структуры, аморфизацией полимера и его ориентацией на молекулярном уровне. Для ответа на этот вопрос было проведено рентгеноструктурное исследование пленки полимера, растянутой при -55° на 120%, причем съемку проводили при этой же температуре. Это исследование показывает (рис. 5), что при указанных условиях не происходит аморфизации образца и не возникает ориентации макромолекул в направлении растяжения, т. е. полностью сохраняется картина исходного изотропного тела. Таким образом, рентгеноструктурные исследования показали, что при низких температурах большие деформации кристаллического полимера развиваются только на надмолекулярном уровне. При этом следует иметь в виду, что вторичная кристаллизация ориентированного полимера заведомо исключается, поскольку опыт проводили при температуре, лежащей намного ниже температуры стеклования аморфного полимера. Это является, по-видимому, серьезным доказательством того, что при определенных условиях большие деформации кристаллических полимеров с образованием шейки могут развиваться без изменения молекулярной структуры, а только за счет перемещения сравнительно крупных структурных блоков.

Предположения о возможности развития больших деформаций с постепенным развитием шейки на надмолекулярном уровне высказывались в последнее время в ряде работ [2—8]. Однако существенно то, что в работах [3—7] эти предположения основывались только на данных микроскопических исследований, а деформирование проводилось выше температуры стеклования (T_c). Поэтому вопрос о возможности фазового перехода при образовании шейки в этих экспериментах оставался открытым. Возможность создания больших деформаций кристаллического полимера ниже T_c была впервые показана в работе [1]. В настоящей работе на основании данных рентгеноструктурного анализа доказывается, что

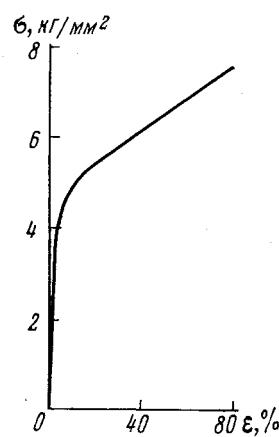


Рис. 4. Зависимость напряжения (σ), отнесенного к начальному сечению образца, от относительной деформации (ε) при низких температурах

большие деформации кристаллического полимера действительно могут развиваться только на надмолекулярном уровне, совершенно не затрагиваая внутреннюю структуру кристаллитов.

Рассмотрим, какие изменения в механизме образования шейки наблюдаются при постепенном повышении температуры. В области температур вплоть до 0° никаких качественно новых явлений не обнаруживается. Однако при растяжении образцов при более высоких температурах постепенно накапливаются существенные отличия в наблюдаемой картине явления.

Как было показано еще в работе [2] и позднее подтверждено в [3, 4, 9], характер образующейся при комнатной температуре шейки существенно зависит от структуры полимера в недеформированном состоянии. Если надмолекулярная структура исходного образца представлена мелкими сферолитами, то переход в шейку происходит скачкообразно с полным разрушением структуры и формированием микрофибрillлярной гомогенной шейки. При увеличении размеров сферолитов разрушения исходной структуры не происходит, а наблюдается постепенная деформация сферолитов с сохранением границ раздела между ними (рис. 6). Даже при весьма значительных удлинениях шейка в этом случае негомогенна: в ней заряду с отдельными фибрillизованными областями сохраняются индивидуальные сферолиты с резко очерченными границами. Наиболее существенное отличие в поведении структур с разной степенью упорядоченности при больших деформациях становится очевидным при сопоставлении рентгенограмм образцов, растянутых в одинаковой степени (рис. 7). Растяжение мелкосферолитных образцов приводит к появлению резко выраженной ориентации (рис. 7, а). В противоположность этому, как и в случае низкотемпературной деформации, среднесферолитные образцы ($80-150\ \mu$), деформированные при комнатной температуре, или вообще не обнаруживают, или обнаруживают относительно слабую ориентацию молекулярных цепей вплоть до 300% удлинения. Наложение точечных рефлексов на картину изотропного тела (рис. 7, б), вероятно, следует отнести к деформации имеющихся в пленке мелких сферолитов.

Негомогенность шейки, образующейся при растяжении полимера со среднесферолитными структурами при комнатной температуре, наиболее отчетливо прослеживается в том случае, когда можно выделить индивидуальный сферолит в поле более мелких. При этом также наглядно проявляется существование двух описанных выше механизмов образования шейки. Сказанное иллюстрируется микрофотографиями на рис. 8 и 9. На рис. 8 показаны последовательные стадии перехода сферолита в шейку, причем граница шейки проходит непосредственно через сферолит; это приводит к тому, что часть его остается неизменной, а другая часть постепенно растягивается, оставаясь все время отделенной от остальной шейки, построенной из фибрillизованных мелких сферолитов. Здесь отчетливо проявляется различие в поведении непосредственно рядом расположенных областей разной структуры при больших деформациях и переходе материала в шейку.

Однако возможен и другой случай, когда сферолит находится в поле шейки (рис. 9). При этом сферолит может сохраняться недеформированным в шейке, деформация которой доходит до 200% (рис. 9, а). При дальнейшем растяжении сферолит начинает деформироваться (рис. 9, б и 9, в), но и в этом случае продолжает сохраняться индивидуальность крупного сферолита. Вышеизложенное относится к поведению сферолитов радиального типа при деформации полимера.

Весьма интересным случаем больших деформаций является растяжение образцов, содержащих кольцевые сферолиты (рис. 10). Характер перехода кольцевых сферолитов в шейку показан на рис. 10, а. Наиболее интересным здесь представляется сохранение всех колец в сильно деформированном сферолите и сохранение индивидуальности кольцевых сфе-

ролитов в шейке даже при больших степенях растяжения (рис. 10, б). При еще больших удлинениях (рис. 10, в) начинается постепенное разрушение кольцевого сферолита, что видно по появлению «языков», выходящих из основного объема сферолита.

Сопоставление рис. 6—10 показывает общность механизма перехода в шейку во всех рассмотренных случаях деформирования сферолитов при определенной степени организации надмолекулярной структуры. Наиболее важной чертой этого механизма является сохранение сферолитов и границ раздела между ними, что приводит к негомогенности шейки по структуре, т. е. по степени ориентации отдельных ее участков. Таким образом, механизм здесь в сущности такой же как и при низкотемпературной деформации. Однако при переходе к комнатным температурам граница шейки определяется гораздо отчетливее, и появляется некоторая ориентация макромолекул в направлении растяжения. Наряду с этим наблюдается и совершенно другой механизм образования шейки, фиксируемый при больших деформациях мелкосферолитных структур. Интересно отметить, что при больших степенях растяжения (порядка 600%) наблюдается распад и более крупных сферолитов и гомогенизация шейки. Таким образом, микроскопические и рентгеноструктурные исследования деформации пленок при комнатной температуре указывают на возможность двоякого механизма перехода в шейку — или, как в случае низкотемпературной деформации, на надмолекулярном уровне без разрушения сферолитов с образованием резко гетерогенной шейки, т. е. в конечном счете без фазового перехода, или через разрушение структуры с превращениями внутри кристаллитов с образованием относительно гомогенной шейки, т. е. в конечном счете через фазовое превращение исходного материала. Очевидно, что оба механизма перехода в шейку существуют, а в зависимости от исходной структуры образца преобладает тот или иной механизм. Можно сказать, что механизм деформирования мелкосферолитных структур при комнатной температуре значительно отошел от описанного выше механизма низкотемпературной деформации, а растяжение образцов с более крупной структурой занимает промежуточное положение.

Повышение температуры, при которой происходит растяжение образцов, почти до температуры плавления полимера приводит к дальнейшему изменению механизма перехода в шейку. Чем выше температура, тем в большей степени теряется индивидуальность сферолитов, повышается гомогенность шейки и увеличивается ориентация макромолекул. Изменение степени ориентации при одной и той же вытяжке (300%) в зависимости от температуры показано на рис. 11. Деформирование среднесферолитных образцов в области температур 145—155° протекает по механизму деформации мелкосферолитных структур при комнатной температуре.

Таким образом, завершается постепенное изменение механизма больших деформаций кристаллического полимера от случая низкотемпературных деформаций, происходящих полностью на надмолекулярном уровне без фазового перехода, к случаю высокотемпературных деформаций, протекающих через фазовый переход, сопровождаемый разрушением надмолекулярных образований; механизм деформации при комнатной температуре является, очевидно, промежуточным между двумя крайними, поэтому в зависимости от структуры исходного образца здесь удается независимо реализовать достаточно отчетливо оба рассмотренных случая больших деформаций. Описанные выше экспериментальные данные показывают, что в кристаллических полимерах нельзя противопоставлять механизмы развития шейки с разрушением структуры и путем постепенной деформации надмолекулярной структуры без ее разрушения (вопрос о том, можно ли трактовать последний случай как фазовый переход, происходящий на надмолекулярном уровне, здесь не рассматривается).

ется). Реализуемый в действительности механизм больших деформаций кристаллического полимера полностью определяется условиями эксперимента, в первую очередь температурой и степенью организации исходной структуры полимера. При этом, как было показано выше, для одного и того же полимера можно наблюдать как оба крайних случая, так и их

наложение с постепенным переходом от одного к другому. Соответственно, переход от неориентированного материала к ориентированному может происходить как на надмолекулярном уровне, так и путем изменения молекулярной структуры.

Обратимость больших деформаций. Рассмотрим соотношение между обратимой и необратимой компонентами при больших деформациях кристаллического полипропилена в изучаемом в настоящей работе интервале температур от -196 до 155° . Экспериментальные данные, относящиеся к низкотемпературным деформациям, представлены на рис. 12. Эти данные были получены следующим образом: образцы термостатировали при заданной температуре, затем растягивали до относительной

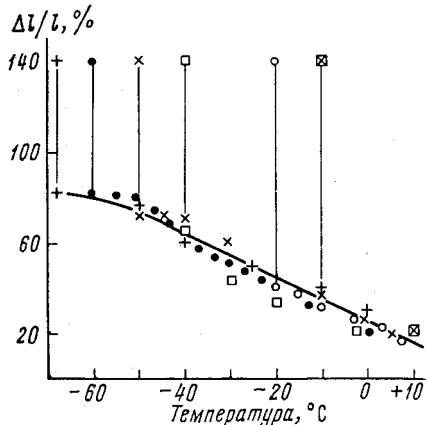


Рис. 12. Обратимость больших низкотемпературных деформаций ($\Delta l / l, \%$) при постепенном повышении температуры образца. Начальная деформация 140%

деформации 140%, снимали нагрузку и предоставляли образцу возможность свободно восстанавливать свою форму в течение до 1,5 час. Затем повышали температуру со скоростью 1,2 град/мин, выдерживая образец через каждые 10° по 15 мин., и измеряли длину образца при разных температурах. Повышение температуры продолжали до $10-20^{\circ}$, когда завершалось полное восстановление исходной формы образца. Таким образом, большие низкотемпературные деформации являются полностью обратимыми. Эта обратимость сохраняется при любом достижимом начальном удлинении (рис. 13).

Основной особенностью представленных на рис. 12 и 13 экспериментальных данных является, кроме полной обратимости деформации, то, что упругое восстановление происходит весьма своеобразно, а именно, после резкого начального возврата по мере повышения температуры осуществляется постепенное восстановление исходной длины образца. Характерно также, что относительная деформация при данной температуре «отжига» оказывается одной и той же для всех исследованных случаев — различных значений начальной деформации и температур, при которых эта деформация создавалась. Полученные результаты, свидетельствующие о полной обратимости низкотемпературной деформации, коррелируют с результатами оптических исследований структурных изменений в образце при его растяжении и усадке. Микрофотографии показывают, что исходная структура образца после усадки полностью восстанавливается.

Существенно заметить, что получаемые при каждой температуре «отжига» значения относительной деформации являются квазиравновесными, т. е. они сохраняются при длительной — до 1,5 час. изотермической выдержке. Напомним еще раз, что описываемое упругое восстановление при низкотемпературных деформациях происходит намного ниже обычно указываемой температуры стеклования аморфного полипропилена. Тогда уместно сопоставить описываемое явление с хорошо изученным эффектом вынужденной эластичности. Общим здесь является то, что в обоих случаях удается создать большие деформации ниже температуры стеклования, хотя возможность развития больших обратимых деформаций в поли-

мере с гибкими цепями при температуре, меньшей температуры стеклования на 180° , кажется парадоксальной. Существенное различие заключается в том, что восстановление замороженной вынужденноэластической деформации становится возможным при некоторой характерной для данного полимера температуре — температуре стеклования. В отличие от этого в описанных случаях упругое восстановление происходит в широкой области температур.

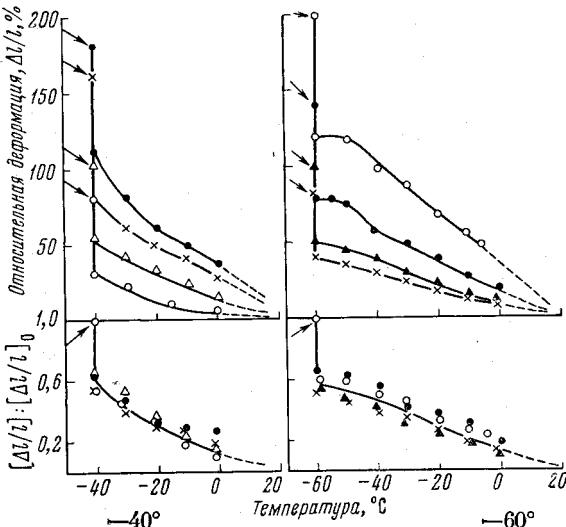


Рис. 13. Обратимость больших низкотемпературных деформаций. Растижение образцов проводили при -40 и -60° до различных начальных деформаций $[\Delta l / l_0]$ (указаны стрелками)

Поскольку гибкость макромолекул или их агрегатов как фактор, обуславливающий возможность больших деформаций при низких температурах, совершенно исключается, то естественно поставить вопрос о природе сил, ответственных за возможность упругого возврата в кристаллических полимерах при очень низких температурах. В качестве возможного механизма этого явления можно предложить, например, эффект образования свободной поверхности в системе. Тогда важно оценить, каковы должны быть размеры тех структурных элементов, скольжение которых может привести к образованию новой поверхности в таких размерах, чтобы обеспечить возможность осуществления упругого восстановления. Если представить себе структурные элементы в полимере в виде очень длинных параллелепипедов, имеющих в сечении форму квадрата со стороной δ , то полную поверхность всех структурных элементов в единице объема, пренебрегая площадью торцов, можно грубо оценить на $4/\delta$. Если поверхностная энергия равна v , то удельная поверхностная энергия, отнесенная к единице объема (E_n), составит $4v/\delta$. Энергию, запасаемую системой при деформировании (E_d), можно оценить по зависимости напряжений σ от деформаций ϵ как $E_d = \int_0^{\epsilon} \sigma(\epsilon) d\epsilon$, если вся деформация является обратимой, что действительно имеет место при низких температурах. Тогда, например, для одного из исследованных случаев (рис. 4) при деформации 20 и 80% величина E_d составляет $1 \cdot 10^8$ и $4,8 \cdot 10^8$ эрг/ cm^3 , соответственно.

Если теперь положить что $E_n = E_d$, то можно найти величину δ . Величину поверхностной энергии можно определить, исходя из известного значения коэффициента поверхностного натяжения полипропилена в расплаве.

Согласно [10], при 166° $\gamma = 22,5 \text{ дин}/\text{см}$, а температурный коэффициент равен $-0,04 \text{ дин}/(\text{см} \cdot \text{град})$. Считая, что это значение температурного коэффициента сохраняется и в области низких температур, находим, что при -50° (температура, к которой относятся данные рис. 4) $\gamma = 31 \text{ дин}/\text{см}$. Тогда, исходя из равенства $E_d = E_n = 4\gamma / \delta$, находим, что при деформации 20% $\delta = 130 \text{ \AA}$, а при деформации 80% $\delta = 25 \text{ \AA}$. Эти величины соответствуют реально наблюдаемым в полимере надмолекулярным образованиям — фибриллам и более мелким элементам — пачкам, размеры ко-

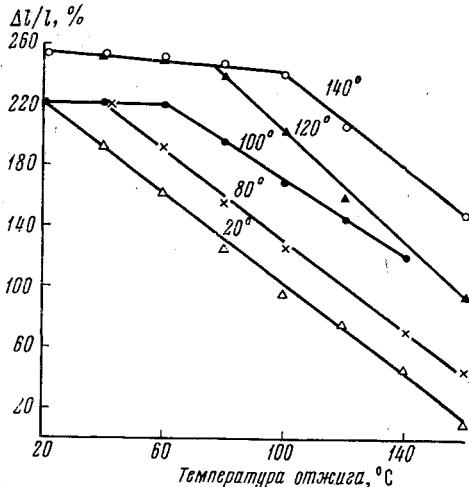


Рис. 14

Рис. 14. Обратимость больших высокотемпературных деформаций. Цифры у кривых — температура, при которой проводили растяжение

Рис. 15. Температурная зависимость остаточных деформаций, отнесенных к полной деформации, $[\Delta l / l] : [\Delta l / l_0]$ при степени растяжения 300%. Остаточные деформации определялись после отжига при 160°

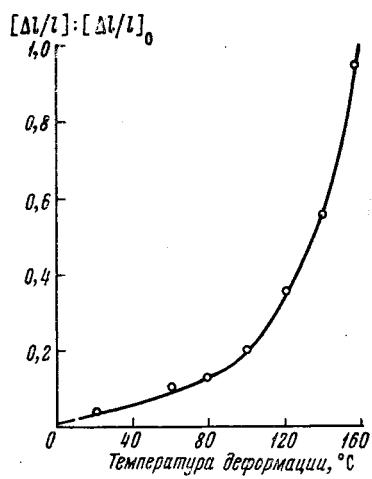


Рис. 15

торых обычно порядка 20 \AA [11, 12]. Постепенное растяжение сферолита, происходящее при увеличении деформации и приводящее в конечном счете к его распаду до фибриллярных образований, соответствует уменьшению размеров структурных элементов, вовлекаемых в процесс деформирования, с соответствующим увеличением их поверхности. Таким образом, как показывают оценки, предположение об особом механизме больших упругих деформаций, развивающихся при низких температурах на надмолекулярном уровне со скольжением по границам структурных элементов с образованием свободной поверхности, может рассматриваться как физически вполне допустимое. Поэтому упругость полимера при низкотемпературных деформациях может обуславливаться не энтропийным фактором — изменением числа возможных конформаций макромолекул или их агрегатов при деформации, а энергетическим — изменением свободной поверхностной энергии надмолекулярных образований. Это возможно вследствие того, что кристаллизующиеся полимеры являются неоднородными образованиями, причем следует принять, что надмолекулярные структуры в них способны к образованию границ раздела и свободной поверхности.

Проследим теперь характер упругого восстановления в том случае, когда деформирование и отжиг образца проводятся в диапазоне температур от 20 до 160° (рис. 14). Очевидно, что общий характер зависимостей, представленных на рис. 12 и 14, вполне эквивалентен друг другу. Особенностью высокотемпературной деформации является то, что упругое восстановление происходит даже и при более низких температурах, чем растяжение образцов. Наиболее важным отличием высокотемпературных деформаций от низкотемпературных является появление необратимой

(пластической) деформации, величина которой возрастает по мере повышения температуры, при которой производится опыт, при той же исходной полной деформации (рис. 15), или при повышении исходной полной деформации при той же температуре (рис. 16). Появление пластической составляющей деформации также отчетливо фиксируется при оптическом исследовании образцов при их растяжении и восстановлении (рис. 17).

В свете полученных результатов по зависимости упругого восстановления от температуры отжига в широком диапазоне температур целесообразно более детально обсудить вопрос о температурах перехода в кристаллических полимерах. Под температурой стеклования кристаллического полимера следует понимать такую температуру, при которой утрачивается сегментальная подвижность в аморфных областях независимо от присутствия кристаллитов. Температура стеклования кристаллического полимера равна или близка T_c соответствующего аморфного полимера. Если тем или иным способом (например радиацией или механическим воздействием) разрушить кристаллическую решетку полимера выше или ниже T_c , то в первом случае такой полимер окажется в высокоЭластическом состоянии, а во втором — в стеклообразном. Температура стеклования аморфного полимера сохраняет свое значение для соответствующего кристаллического полимера еще и потому, что при его охлаждении ниже этой температуры становится невозможной кристаллизация в аморфных областях.

Однако в литературе приводятся значения температур переходов кристаллического полипропилена, резко отличные от температуры стеклования аморфного (атактического) полимера. Некоторые относящиеся сюда данные собраны в таблице. Рассмотрение этих данных показывает, что даже в том случае, когда исследования проводились одним и тем же методом, во многих случаях наблюдали разительные различия в фиксируемых значениях температур переходов. Различные группы авторов находили переходы, довольно равномерно распределенные по температурной шкале от -100 до 20° , хотя в ряде случаев отмечали переходы и в области более низких (до -254°) и более высоких (до 100°) температур. При этом для обозначения тех явлений, которые, по мнению авторов обсуждаемых работ, обусловливали явления перехода, использовали такие термины, как «стеклование», «разупорядочение кристаллических областей» «движение дефектных областей в кристаллах» и т. д. На наш взгляд, следует признать невозможность существования большого количества различных механизмов, которые могли бы быть ответственными за все наблюдаемые переходы. По всей вероятности, было бы правильнее рассматривать один (или очень ограниченное число) размытых переходов, как это, впрочем, предполагалось, например, в работах [20, 45] в отношении перехода, наблюдаемого в области температур от -50 до -100° . В работе [21] размытый низкотемпературный переход связывался с постепенным появлением молекулярных движений в дефектных областях кристаллов. Добавим, что эти дефектные области наиболее разумно относить к связям между надмолекулярными образованиями в полимере. В работах [46, 47] авторы пришли к близкому представлению о том, что существование переходов в полимерах связано не с изменениями физического состояния самих макромолекул, а с изменением характера движения в межмолекулярных связях. Существование различных надмолекулярных образований

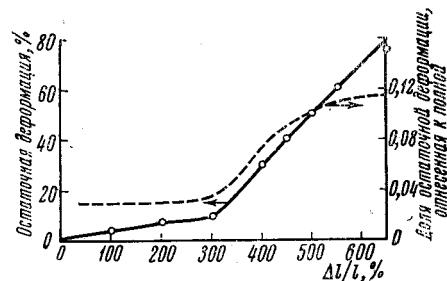


Рис. 16. Зависимость остаточных деформаций от степени растяжения. Температура деформации 20° . Остаточные деформации определяли после отжига при 160° .

Переходы в полипропилене

№ п. п.	Температурные области перехода			Описание образцов	Методы исследования	Комментарии авторов	Ссылка
	от -273 до -50° С	от -50 до 20° С	>20° С				
1	-	-15	37	A; $M = 1,5 \cdot 10^4$; Кр = 2%; Avison	c_p от -193 до 217°	Переход в α -области выражен слабо	[15]
2	-	-7	37	И; $M = 1,4 \cdot 10^5$; Кр = 65%	То же	Переход в α -области связывают с существованием длинных А участков в И полимере. Переход в β -области — стеклование аморфных участков	[41]
3	—	-29,5 -14	—	То же » »	d , 1 атм d , 700 атм	{}	[19]
4	—	-13 -24	—	И; Кр = 48%; ISI А; Кр = $16 \pm 4\%$; ISI	c_p , от -253° То же		
5	—	-18	—	И	d и Д. низ	Стеклование аморфных областей; ранний вывод [16] об отсутствии перехода в β -области для И полимера считают неточным (см. п. 13 таблицы)	[17]
6	от -23 до 17 с максимумом от -5 до 0	—	—	И; разная плотность в зависимости от режима термической обработки; Escon — 114	c_p		
7	от -100 до -50	0—1	от 73 до 101	И; разная плотность и Кр в зависимости от режима термической обработки	Д. низ	Переход в α -области — разупорядочение в кристаллических областях. Переход в β -области — движение в аморфных областях. Переход в γ -области — торможение движения в неупорядоченных областях	[20]

Продолжение

№ п.п.	Температурные области переходов			Описание образцов	Методы исследования	Комментарии авторов	Ссылка
	от -273 до -50° С	от -50 до 20° С	>20° С				
8	-249	—	—	$d = 0,903$; зонное охлаждение от 180° со скоростью 5 см/час $d = 0,914$; Кр = 74%	Д. низ.; 10 гц	Переход не связан с движением боковых CH_3 -групп; относит его к движению дефектных областей в кристаллах	[21]
	от -254 до -243	—	—	То же	То же		
	—	от -43 до 27	—	—	Д; 10 ³ гц		
9	-254 -220	—	—	Кр = 42% Кр = 75%	Д; 6 гц Д; 7 гц	Переход в β -области размытий; первая цифра относится к его максимуму. Все три перехода относят к движению в аморфных областях	[22]
10	—	-30 и 8	100	$d = 0,905$; Кр = 96%	Д. низ		[23]
	—	-50 и 8	100	$d = 0,898$; Кр = 90%	То же		
	—	-75 и 3	90	$d = 0,880$; Кр = 75%	» »		
	—	-80 и 1	68	$d = 0,875$; Кр = 20%	» »		
	—	-70 и 2	56	$d = 0,870$; Кр = 0%	» »		
11	—	-40 и -10	—	Union Carbide	Д	Переход в β -области размытий	[24], [25], [63]
	—	-40	20	$d = 0,856$; Кр = 0%	Д. выс.		
	—	от -123 до -27	20	$d = 0,924$; Кр = 80% $d = 0,890$; Кр = 60%	ЯМР		
12	от -193 до -123	от 2 до 27	—	Hercules Powder Кр = 0%	ЯМР	Переход в β -области размытий — плавление гетеропоследовательностей в цепи А полимера; в той же области на И образце (Кр = 60%) переходов не обнаружили	[25], [26]
13	—	от -30 до 0 максимум — 12	70	A	c_p от -14 до 211		[16]
14	—	-15	—	A, отечественный	Термомеханический метод, нагрузка 0,34 и 15,9 kG/cm^2	Стеклование	
	—	от -15 до -10	—	И, отечественный	То же, нагрузка 510 kG/cm^2	То же	[27]

Продолжение

№ п.п.	Температурные области переходов			Описание образцов	Методы исследования	Комментарии авторов	Ссылка
	от -273 до -50° С	от -50 до 20° С	> 20° С				
15	—	-10 и 0	—	И	Д. низ		[28]
16	—	5	—	Monsanto; И	Д; 1 гц; от -40 до 120°		[30]
	—	10	—	То же	Динамооптический метод	Деформация сферолитов и надмолекулярных структур или запаздывание переориентации кристаллов	
17	—	-35	—	И; Кр = 35—85%; исследовалось большое число образцов с разными M	d		[31], [32]
18	от -100 до -50	от 0 до 5	—	И; Кр = 42%	Д. выс; от -196 до 250°	Авторы не выделяют переход в γ -области, но он фиксируется по приводимым данным	[29]
	—	-20	—	A; Кр = 0%	То же	Переход относят к колебаниям определенной последовательности групп в молекулярной цепи	
19	—	-4,7	—	A; $d = 0,860$	Д; 1 гц		[33]
	от -4,5 до -1,5	—	—	И, разная d в зависимости от термической предыстории; $M = 1,14 \cdot 10^5$	То же		
	—	от -13 до 0	—	То же	ЯМР	Сдвиг температуры перехода при изменении частоты от 1 до 10^4 гц не наблюдали	
20	—	—	60	И; $d = 0,913 \pm 0,914$	c_p от 0 до 300°		[34]
21	—	-20	—	A	Поглощение электронов		[35]
22	—	от -43 до -13	—	И	Д	Стеклование	[36]
23	—	от 0 до 50	—	И	Измерение теплопроводности		[37]
	—	от -10 до 50	—	И; Кр = 70%; $d = 0,913$	То же и c_p	Явных доказательств существования стеклования нет	[14, 43]

Продолжение

№ п.п.	Температурные области переходов			Описание образцов	Методы исследования	Комментарии авторов	Ссылка
	от -273 до -50°C	от -50 до 20°C	$>20^{\circ}\text{C}$				
24	—	от 12 до 14	—	Отожженные фракционированные образцы с различными M ; $K_p = 50\text{--}63\%$	Д; 70—140 гц в интервале от -50 до 100°		[38]
25	—	—	60	Hostalen PPH; И, высококристаллическ.	c_p	Переход псевдогексагональной формы в моноклинную или движение в дефектных областях	[39]
—	—	47	A	To же			
26	—	от 1 до 5	—	А и И, набор разных образцов	Д; 1 гц	—	[40]
27	—	$-(10 \pm 2)$	—	Esso; И; различная К, вследствие различий в режиме термической обработки	ДТА	Переход связывают со стеклованием	[42]
—	—9	—	—	A; $d = 0,867$; $M = 1,5 \cdot 10^4$	To же		
—	—13	40,6	—	Hercules A; $d = 0,860$; $M = 2,5 \cdot 10^4$ отожженный образец	»		
28	—	0—40	—	И	Измерение теплопроводности	—	[44]
29	Широкий интервал с максимумом при -70	5	60	И	Д; 1 гц	Переход в α -области — разупорядочение кристаллов. Переход в β -области — стеклование. Переход в γ -области — вращение сегментов основной цепи в разупорядоченных областях. При отжиге температура α -перехода возрастает	[45]

Продолжение

№ п. л.	Температурные области переходов			Описание образцов	Методы исследования	Комментарии авторов	Ссылка
	от -273 до -50°C	от -50 до 20°C	$>20^{\circ}\text{C}$				
30	-60	$0\text{--}10$	$50\text{--}100$	И; образцы с различной термообработкой	Д; 1 гц, от -180 до 150°		[48]
31	—	-15	25	A; $d = 0,856\text{--}0,866$	d		[51]
	—	от -10 до -5	27—45	$\text{Kp} = 0,4\text{--}10\%$ И; $d = 0,903\text{--}0,907$ $\text{Kp} = 74\text{--}79\%$	d	Переходы от -80 до 90° связаны только с аморфным полимером, причем низкотемпературный переход — с атактическим, а высокотемпературный — с изотактическим полимером	
32	—	-18	—	A	Д		[52]
33	—	-20	—	A	Д		[53]
34	—	-18	—	A	d		[54]
35	—	-40	—	A	ЯМР		[55]
	—	от -10 до 30	—	И	ЯМР		
36	-260	—	—	A	Д; 1 гц		[56]
	-230	—	—	И	То же		
	от -170 до -20 с максимумом при -90 и от -10 до 25 с максимумом при $0\text{--}5$	65	И; различные образцы			Переход в γ -области — стеклование коротких участков (2—3 мономерных звена). Переход в β -области — стеклование длинных участков (30 мономерных звеньев) макромолекул.	
						Переход в α -области — дезориентация в кристаллических областях	
37	—	-40 и -5	—	A	Д; звуковые частоты		[57]
	—	-25	25	И	То же	Переход при -40° размытый, при -5° резкий	
38	-70	-10	$50\text{--}100$	И	Д; диэлектрические измерения	Переход в γ -области — движения 2—3 мономерных звеньев. Переход в β -области — движение сегментов.	[58]
						Переход в α -области — взаимодействие аморфных и кристаллических участков	

Продолжение

№ пп.	Температурные области переходов			Описание образцов	Методы исследования	Комментарии авторов	Ссылка
	от -273 до -50° С	от -50 до 20° С	>20° С				
39	—	от 0 до 15	—	Hostalen PPH; И; $d = 0,87$; Кр = 35–40%	Д; частоты от 10^{-5} до 10^3 Гц		[59]
40	—	25	100	И	Д; 1 Гц		[60]
—95	—3	—	—	И	Д; 1000 Гц		
—	—21	33	—	А	Д; 1 Гц		
41	—	от -21 до 3	от 37 до 66	А; Кр = 0% И; Кр от 7 до 73%	d ; от -80 до 100° То же	Temperatury переходов систематически возрастили в указанных диапазонах с возрастанием Кр	[61]
42	—	от 6 до 9 или от -2 до 2	—	Hercules Profax; А, отожженный	Д. низ на разных приборах	Результат зависел от примененного прибора	[62]
43	—	—20	—	А	Измерение теплопроводности	—	[64]

П р и м е ч а н и я. В таблице приняты следующие сокращения: И — изотактический; А — атактический; Кр — степень кристалличности; d — плотность, $\text{г}/\text{см}^3$; М — молекулярный вес; c_p — измерение теплоемкости; d — дилатометрический метод; Д — динамический метод; Д.низ — низкочастотный динамический метод; Д.выс — высокочастотный динамический метод; ЯМР — ядерный магнитный резонанс; ДТА — дифференциальный термический анализ. Под α -областью имеется в виду область температур $>20^\circ$; под β -областью — температуры от -50 до 20° и под γ -областью — температуры $<-50^\circ$.

и связей между ними приводит к «распределению» температуры перехода на очень широкую область температур. Это распределение может быть равномерным или резко неравномерным, что определяется особенностями структуры полимера. Соответственно температурный переход, фиксируемый, например, динамическим методом, может быть выражен либо в виде одного или малого числа максимумов (что имеет место при идентификации β - и γ -переходов), либо в виде плавкого плато, как это наблюдается, например, в случае полипропилена в области температур от -100 до -50° .

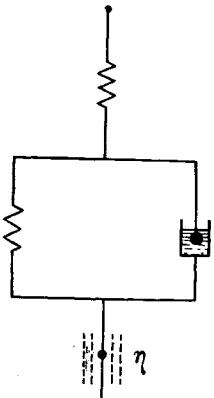


Рис. 18

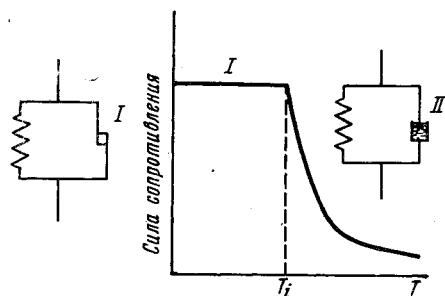


Рис. 19

Рис. 18. Модель сегмента полимерной цепочки
Рис. 19. Модель «связи» ниже (I) и выше (II) ее температуры перехода T_i

Аналогия между характером температурной зависимости упругого восстановления низко- и высокотемпературных деформаций вряд ли случайна и говорит, скорее всего, об общности физического механизма этого явления в сопоставляемых случаях. Т. е. представления о существовании «распределенной температуры перехода» в кристаллических полимерах следует отнести ко всей исследованной области температур. Под температурой хрупкости в кристаллическом полимере следует понимать нижнюю границу распределенной температуры перехода, поэтому температура хрупкости в кристаллических полимерах связана не с молекулярной, а с надмолекулярной структурой полимера. Судя по полученным результатам, температура хрупкости в кристаллическом полимере путем регулирования его надмолекулярной структуры может быть снижена, по крайней мере, до -200° .

Однако существует некоторая характерная температура, начиная с которой становится различимой пластическая составляющая полной деформации. Эта температура лежит несколько ниже 0° (рис. 16). Очевидно, что эта температура очень близка к обычно называемой температуре стеклования аморфного полипропилена (см. таблицу). Поэтому существование температуры стеклования аморфных областей отчетливо проявляется и на температурной зависимости механических свойств кристаллического полимера.

Модель. Обнаруженные случаи необычного механического поведения кристаллических полимеров при больших деформациях заставляют поставить вопрос о возможной структурной модели, которая бы описывала наблюданную совокупность экспериментальных фактов. Одной из наиболее наглядных и общепринятых физических моделей полимеров является модель, впервые предложенная в работе [49] и затем усовершенствованная в [50] и известная в упрощенном виде под названием «модель ожерелья». Сегмент полимерной цепочки в этой модели представляется так,

как это показано на рис. 18. Взаимодействие цепочки с окружающей средой моделируется перемещением шарика в вязкой жидкости; сила сопротивления этому перемещению определяется величиной коэффициента η . В оригинальной модели предполагается, что все взаимодействия такого рода сосредоточены в отдельных узлах и совершенно одинаковы. Между тем, именно это предположение нуждается в уточнении. Структурная неоднородность полимера приводит, в частности, к тому, что развитие больших деформаций, как мы это показали выше, может происходить на надмолекулярном уровне. Ввиду наличия большого числа самых разнообразных структурных элементов в кристаллическом полимере существует набор различных сил взаимодействия. Эти взаимодействия между элементами структуры, т. е. существующие между ними связи, можно описать при помощи модели, в которую входит фойхтовский элемент запаздывающей упругости, мгновенно-упругая и пластическая составляющие, т. е. модель связи формально тождественна обычной модели полимерного сегмента. Если деформирование осуществляется выше температуры стеклования аморфного полимера, то, как было найдено выше, это соответствует появлению пластических деформаций. Тогда температуру стеклования в рассматриваемой модели следует отнести к температурной зависимости вязкости пластической составляющей модели «связи». Существующие различия между силами взаимодействия элементов структуры можно отнести за счет различий значений вязкости в фойхтовских элементах, моделирующих различные «связи». При одинаковом характере температурной зависимости вязкости различия в значениях вязкости при данной температуре можно понять, если предположить, что различные температуры «начала отсчета», которые следует отождествить с «температурами перехода» данной связи. Другими словами, существующее распределение сил взаимодействия данного надмолекулярного образования с его окружением является следствием различия температур переходов в связях, что выше было названо «распределенной температурой перехода». Если T_i — температура перехода данной связи, то при $T < T_i$ перемещение элементов структуры относительно друг друга по типу вязкого течения невозможно. Однако можно представить себе, что относительное смещение при $T < T_i$ все же происходит, но по иному механизму, а именно, путем проскальзывания элементов структуры относительно друг друга. При этом сохраняется потенциальная возможность упругого восстановления, т. е. восстановления их первоначального взаимного расположения, что моделируется упругой составляющей в «связи». Сказанное можно представить себе, как температурную зависимость сил, требующихся для смещения, по типу сухого трения при $T < T_i$. Схематически это показано на рис. 19. Сила сопротивления при $T < T_i$ не зависит от температуры, поскольку сила сухого трения практически не изменяется с температурой, напротив, зависимость вязкости от температуры весьма сильная. Таким образом, для каждой связи существует своя характерная температура перехода T_i . Если $T > T_i$, то после снятия внешней нагрузки происходит постепенное восстановление исходного положения (упругое восстановление). Если $T < T_i$, то сопротивление деформированию в элементе «сухое трение» после снятия внешней нагрузки столь велико, что растянутая пружина сохраняет свое положение, и упругого возврата не происходит. Восстановление исходного положения становится возможным только при повышении температуры выше T_i данной связи. Таким образом, каждая модель «связи» описывает явление вынужденной эластичности со своей температурой перехода. В целом же набор связей с различными значениями T_i моделирует описанное выше явление постепенного упругого восстановления при повышении температуры с фиксацией квазивинесной деформации при каждой температуре.

Набор температур T_i не связан с температурой стеклования аморфного полимера, которая в предлагаемой модели является ее независимым

параметром и относится к размораживанию пластической составляющей модели «связи». Распределение температур T_i охватывает очень широкую область температур, обусловливая отмеченную выше общность характера температурной зависимости явления упругого восстановления во всем очень широко исследованном диапазоне температур. Этот вопрос можно трактовать несколько по-иному, а именно считать, что T_i всех связей в недеформированном состоянии одинакова, но изменяется в зависимости от напряжений; вследствие же неравномерности распределения напряжений переходы в различных связях происходят при различных температурах T_i . Последнее легко объясняет, почему множественность температур переходов в кристаллическом полимере особенно отчетливо проявляется именно тогда, когда материал находится в напряженном состоянии.

Таким образом, как показывает проведенный выше качественный анализ основных случаев, предлагаемая модель правильно описывает наблюдаемую совокупность экспериментальных фактов.

Дальнейшие экспериментальные исследования должны показать, сколь общими для всех кристаллических полимеров являются обнаруженные в настоящей работе экспериментальные факты и развитые здесь теоретические представления, и в какой мере тот или иной из рассмотренных механизмов играет роль при больших деформациях различных кристаллических полимеров.

Авторы выражают благодарность А. И. Слуцкеру и А. И. Петрову за предоставленную возможность и помочь в проведении рентгеноструктурных исследований при низких температурах и Н. Ф. Бакееву и А. Я. Малину за участие в обсуждении результатов работы.

Выводы

При исследовании больших деформаций изотактического полипропилена в широком интервале температур были обнаружены явления, представляющие общий интерес для понимания механизма больших деформаций в кристаллических полимерах.

1. Кристаллизация полимера может способствовать повышению его деформируемости и приводить к тому, что при определенном уровне организации его надмолекулярной структуры полимер может давать невероятно большие деформации при очень низких температурах; так, удалось реализовать растяжение образца до 140% при -196° без его разрушения.

2. Большие низкотемпературные деформации развиваются на надмолекулярном уровне, не приводя к разрушению кристаллической структуры сферолитных образований и не сопровождаясь ориентацией кристаллитов. Переход материала в шейку происходит через большое число микрощелей, причем образующаяся шейка гетерогенна, а ее границы могут проходить непосредственно через сферолиты. Развитие больших деформаций кристаллических полимеров ниже температуры стеклования аморфного полимера происходит без фазового перехода.

3. Большие низкотемпературные деформации полностью обратимы, причем упругое восстановление тем более, чем выше температура, а при данной температуре степень упругого восстановления квазивновесна. Упругое восстановление сопровождается полным восстановлением исходной структуры полимера.

4. При температурах, близких к температуре плавления, развитие больших деформаций происходит через фазовый переход, сопровождаясь разрушением исходной надмолекулярной структуры полимера, фибриллизацией сферолитов при скачкообразном переходе материала в шейку. Деформирование затрагивает внутреннее строение кристаллитов и приво-

дит к их ориентации в направлении вытяжки. При этом основная часть полной деформации становится необратимой.

5. В промежуточной области температур, например при комнатной температуре, происходит наложение двух описанных выше крайних механизмов больших деформаций. При этом в зависимости от температуры и уровня организации исходной надмолекулярной структуры преобладает тот или иной механизм больших деформаций.

В заключение мы сформулируем новые теоретические положения, которые необходимо привлечь для объяснения наблюдаемой совокупности экспериментальных данных.

1. В кристаллических полимерах существует «распределенная температура перехода», охватывающая очень широкий интервал температур и не сводящаяся к температуре стеклования соответствующего аморфного полимера. Это явление обусловлено существованием различных типов надмолекулярных структур и межструктурных связей, препятствующих относительному движению (скольжению) элементов структуры. Как следствие этого, восстановление больших упругих деформаций растягивается на очень широкую область температур (в случае изотактического полипропиленена, по крайней мере, от -200 до 155°). Температура хрупкости определяется как нижняя граница распределенной температуры перехода и зависит поэтому не только от молекулярной, но и от надмолекулярной структуры полимера. Создавая оптимальную в механическом отношении надмолекулярную структуру, можно снизить температуру хрупкости кристаллического полимера до поразительно низких значений.

2. Существование температуры стеклования в кристаллическом полимере проявляется в том, что при температурах, превышающих эту температуру, начинают развиваться пластические деформации.

3. В зависимости от надмолекулярной структуры полимера и внешних условий большие упругие деформации кристаллических полимеров по своему механизму могут быть связаны или со скольжением элементов надмолекулярной структуры, когда гибкость макромолекул полностью подавлена (низкотемпературная деформация), или с превращением внутри кристаллических областей, когда гибкость макромолекул играет доминирующую роль (высокотемпературные деформации), или обычно с наложением обоих механизмов. Соответственно этому развитие шейки в кристаллических полимерах осуществляется или непрерывно на надмолекулярном уровне без фазового перехода, или скачком, как фазовое превращение кристаллов, или, наконец, наложением обоих крайних механизмов.

4. Природа больших упругих деформаций кристаллических полимеров может быть связана не только с конформационными превращениями, но и с изменением поверхностной энергии мелких структурных элементов (фибрилл, пачек) при их относительном скольжении.

Институт нефтехимического синтеза АН СССР
им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию
18 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Г. Кардаш, Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 1670, 1965.
- Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 150, 331, 1963.
- В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомол. соед., 6, 1132, 1964.
- В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Раппопорт-Молодцова, Высокомолек. соед., 6, 1559, 1964.
- Г. Г. Кардаш, Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 166, 1155, 1966.
- В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. Ю. Царевская, Докл. АН СССР, 168, 143, 1966.
- Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1966, № 1, 5.

8. В. А. Каргин, Г. С. Маркова, В. И. Селихова, Высокомолек. соед., **7**, 1495, 1965.
9. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., **6**, 1407, 1964.
10. H. Schornhorn, L. H. Sharpe, J. Polymer Sci., **B3**, 235, 1965.
11. В. А. Каргин, И. И. Горина, Высокомолек. соед., **7**, 1273, 1965.
12. В. А. Каргин, И. И. Горина, Докл. АН СССР, **165**, 4108, 1965.
13. F. S. Dainton, D. M. Evans, F. E. Hoare, T. P. Melia, Polymer, **3**, 286, 1962.
14. M. Dole, B. Wunderlich, Makromolek. Chem., **34**, 29, 1959.
15. F. Passaglia, K. Kevorkian, J. Appl. Phys., **34**, 90, 1963.
16. R. W. Wilkinson, M. Dole, J. Polymer Sci., **58**, 1089, 1962.
17. F. P. Reding, J. Polymer Sci., **21**, 547, 1956.
18. I. Abu-Isa, V. A. Crawford, A. R. Hally, M. Dole, J. Polymer Sci., **C2**, 149, 1964.
19. E. Passaglia, G. Martin, J. Res. Natl. Bur. Standards, **A68**, 273, 1964.
20. C. G. Turley, H. Keskkula, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 2693, 1965.
21. J. M. Crissmann, J. A. Sauer, A. E. Woodward, J. Polymer Sci., **A2**, 5075, 1964.
22. K. M. Sinnott, SPE Trans., **2**, 65, 1962.
23. H. A. Flocke, Kolloid-Z., **180**, 119, 1962.
24. J. A. Sauer, R. A. Wall, N. Fuschillo, A. E. Woodward, J. Appl. Phys., **29**, 1385, 1958.
25. J. A. Sauer, A. E. Woodward, Revs Mod. Phys., **32**, 88, 1960.
26. W. P. Slichter, E. R. Mandell, J. Appl. Phys., **29**, 1438, 1958.
27. В. А. Каргин, И. Ю. Марченко, Высокомолек. соед., **4**, 549, 1960.
28. J. K. Gillham, A. F. Lewis, J. Polymer Sci., **C2**, 425, 1964.
29. A. N. Willbourn, Trans. Faraday Soc., **54**, 717, 1958.
30. R. Yamada, R. S. Stein, J. Appl. Phys., **36**, 3005, 1965.
31. G. Natta, Angew. Chem., **68**, 393, 1956; Mod. Plas. Dec., 169, 1956.
32. G. Natta, F. Danusso, G. Moraglia, J. Polymer Sci., **25**, 119, 1957.
33. S. N. Newman, W. P. Cox, J. Polymer Sci., **46**, 29, 1960.
34. H. Wilski, Kunststoffe, **50**, 335, 1960.
35. R. Zanetti, P. Manaresi, L. Baldi, Rubber Chem. Technol., **36**, 459, 1963; Chimica e industria, **44**, 1114, 1962.
36. J. Wada, J. Phys. Soc. Japan, **16**, 4226, 1961.
37. K. Eiraman, Paper presented before the Polymer Division, 144, Meeting of the Amer. Chem. Soc., New York, September, 1963, Цит. по [18].
38. Чжу Хен Дон, «Хважак ка хважак конон» (Ж. химии и хим. прости), **8**, 314, 1964; РЖХим, 11C73, 1966.
39. H. Wilski, Kunststoff. Rundschau, **13**, 1, 1966.
40. I. Simek, J. Smid, chem. zwesti, **20**, 43, 1966.
41. E. Passaglia, Дискуссия по [16], J. Polymer Sci., **58**, 1105, 1962.
42. B. Wunderlich, D. Poland, Дискуссия по [16], J. Polymer Sci., **58**, 1106, 1962.
43. M. Dole, I. Abu-Isa, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, **4**, 631, 1963.
44. K. Eiraman. Неопубликованное сообщение, цит. по [43].
45. S. G. Turley, H. Keskkula, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, **6**, 524, 1965.
46. R. D. Andrews, T. J. Hammack, J. Polymer Sci., **B3**, 655, 1965.
47. R. D. Andrews, T. J. Hammack, J. Polymer Sci., **B3**, 659, 1965.
48. E. Passaglia, M. Martin, J. Res. Natl. Bur. Standards, **A68**, 519, 1964.
49. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, **62**, 239, 1948; Ж. физ. химии, **23**, 563, 1949.
50. Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, **140**, 343, 1961.
51. D. L. Beck, A. A. Hilts, J. R. Knox, SPE Trans., **3**, 279, 1963.
52. M. Baccaredda, E. Butta, Chimica industria, **40**, 6, 1958.
53. G. Natta, M. Baccaredda, E. Butta, Chimica Industria, **41**, 737, 1959.
54. P. Manaresi, V. Gianella, J. Appl. Polymer Sci., **4**, 251, 1960.
55. A. Nishioka, J. Koike, M. Owaki, T. Naraba, Y. Kato, J. Phys. Soc. Japan, **15**, 416, 1960.
56. L. T. Muus, N. G. McCrum, F. C. McGrew, SPE Journal, **15**, 365, 1959.
57. R. A. Wall. Неопубликованное сообщение, цит. по А. Е. Woodward, J. A. Sauer, Fortschr.—Hochpolymer—Forschung, **1**, 114, 1958.
58. E. Passaglia, SPE Trans., **4**, 169, 1964.
59. H. Oberst, L. Bohn, Rheol. Acta, **1**, 608, 1961.
60. K. H. Illers, Rheol. Acta, **1**, 616, 1961.
61. L. Baldi, R. Zannetti, Materie plast. ed elast., **31**, 1309, 1965.
62. A. F. Lewis, M. C. Tobin, SPE Trans., **1**, 177, 1961.
63. A. E. Woodward, Trans. N. Y. Acad. Sci., **24**, 250, 1962.
64. K. Eiermann, Kolloid.-Z., **180**, 163, 1962.

**ABOUT MECHANISM OF LARGE DEFORMATIONS OF CRYSTALLINE
POLYPROPYLENE IN WIDE TEMPERATURE INTERVAL**

V. A. Kargin, G. P. Andrianova, G. G. Kardash

S u m m a r y

It has been studied mechanism of large deformations of isotactic polypropylene at temperatures from -200 to 150°C. In dependence on degree of developing of supermolecular structures and temperature large deformations proceed on different mechanisms. The extreme cases are the low temperature deformations of the polymer with spherulites of 80-150 μ developing on supermolecular level without phase transition and high temperature deformations accompanied by destruction of supermolecular structure and phase transition. In intermediate cases e. g. at room temperature both mechanisms work the relative role of each being determined by temperature and polymer structure. Crystallization of polymer may inerbase its deformation ability and in some cases very large deformation at low temperatures e. g. up to 140% at -196°C may be realized. It has been studied reversibility of large deformations in semicrystalline polymers. At the discussion in have been proposed the ideas of the distributed transition temperature in wide temperature range and of specific mechanism of elasticity connected with sliding of elements of supermolecular structures. It has been also discussed in detail the question of transition temperatures in polypropylene in common and of glass temperatures in particular.