

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

1968

№ 9

УДК 678.742 : 678.01 : 53

ОБРАЗОВАНИЕ ПОПЕРЕЧНОЙ ПОЛОСАТОСТИ  
ПРИ БОЛЬШИХ ДЕФОРМАЦИЯХ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, А. С. Кечекъян,  
В. А. Карагин

Изучение механизма больших деформаций кристаллических полимеров представляет особый интерес, что обусловлено, с одной стороны, рассмотрением этого механизма как одного из методов исследования структуры полимеров, и с другой — связью, существующей между макроскопическими свойствами материала, представляющими практический интерес, и механизмом больших деформаций. В этой области можно условно выделить два направления. Одно из них, представленное в основном работами зарубежных авторов [1—9], связано с рассмотрением указанных вопросов на молекулярном уровне, т. е. с выявлением связи при деформации полимеров между свойствами образца и изменениями параметра кристаллической решетки, суммарной степени кристалличности и т. п. В другой группе работ, пока еще немногочисленной [10—15] делались попытки наряду с рассмотрением молекулярного механизма деформаций изучать также и механизм превращения надмолекулярных структур. Так, в частности, в работе [15] было показано, что в определенных случаях при деформациях полимера вообще не происходит никаких «молекулярных превращений» (ориентации и т. д.), а большое своеобразие механических свойств полимера может быть объяснено только процессами, происходящими на надмолекулярном уровне.

В данной работе изложены некоторые новые результаты изучения структурных превращений в типичном кристаллическом полимере — полипропилене (ПП), происходящих при его больших деформациях ( $>400\%$ ) в том случае, когда процесс деформации развивается как на молекулярном, так и на надмолекулярном уровнях.

Объектом исследования служил изотактический ПП «Моплен» с молекулярным весом  $2 \cdot 10^5$  и содержанием изотактической части 98%. Отдельные опыты проводили также с полистиленом ПЭ высокой плотности «Хостален».

Образцы для исследования готовили прессованием. Обычно приготавливали пленки толщиной 50—150  $\mu\text{м}$ , но в некоторых случаях прессовали более толстые пленки ( $\sim 500 \mu\text{м}$ ) или блочные образцы в виде пластин толщиной до 2—3 мм.

Были выбраны четыре типа кристаллических структур ПП: мелкосферолитная (диаметр сферолитов 10—30  $\mu\text{м}$ ), среднесферолитная (размеры сферолитов до 80—150  $\mu\text{м}$ ), крупные (до 250  $\mu\text{м}$ ) сферолиты в поле мелких и бесструктурная форма ПП\*. В случае блочных образцов ПП размеры отдельных сферолитов в поле мелких могли достигать 500  $\mu\text{м}$ .

Образцы с различными структурами готовили по следующим, разработанным в данной работе, методикам.

1. Мелкосферолитные образцы. Полимер расплавляли в пресс-форме при  $220^\circ$  в течение 20 мин. и затем быстро в течение 5 мин. охлаждали до комнатной температуры.

2. Среднесферолитные образцы. а) Гранулированный полимер, помещенный в пресс-форму, плавили в течение 30 мин. при  $230^\circ$  и затем изотермически

\* В литературе эту форму ПП называют смектической [16] или некристаллической [17].

кристаллизовали в течение 3—4 час. при  $145^{\circ}$  с последующим охлаждением до комнатной температуры; б) полимер плавили в пресс-форме при  $240^{\circ}$  в течение 1 часа и затем медленно (в течение 3—4 час.) охлаждали до комнатной температуры.

3. Крупные сферолиты в поле мелких. Полимер плавили при  $250^{\circ}$  в течение 30 мин. и затем кристаллизовали при  $145^{\circ}$  в течение 5—6 час.

4. Смектическая форма ПП. Полимер плавили при  $250^{\circ}$  в течение 20 мин. и затем резко охлаждали жидким азотом.

В случае ПЭ использовали образцы пленок с мелкосферолитной структурой (менее 10 мк в диаметре), полученные путем резкого охлаждения жидким азотом пленки, выдержанной при  $150^{\circ}$  в течение 20 мин.

Блочные образцы ПП с крупными сферолитами в поле мелких получали по следующему режиму: полимер расплавляли при  $250^{\circ}$  в течение 30 мин. и затем кристаллизовали при  $145^{\circ}$  в течение 10 час. Из полученных пленок и блоков вырубали образцы для механических испытаний в виде лопаток с длиной рабочей части 5 мм и шириной 3,2 мм. Для более точного определения относительных удлинений на образец перед испытанием наносили метки через 1 мм.

Деформацию образцов при комнатной температуре проводили на динамометре типа Поляни со скоростями растяжения от 6 мм/сутки ( $5\%/\text{час}$ ) до 10 мм/сек ( $200\%/\text{сек}$ ) и, в случае растяжения блочных образцов полимера, на специально сконструированном динамометре, позволяющем развивать большие усилия. Деформацию при температурах выше комнатной проводили на динамометре типа Шоппер со скоростью растяжения 10 мм/мин.

Оптические исследования проводили на поляризационном микроскопе МИН-8. Тонкие пленки рассматривали непосредственно, с блочных образцов делали срезы с помощью биологического санного микротома. Микроскопические исследования выполняли также с помощью ультрафиолетовой микроспектрофотометрической установки типа МУФ-5 в монохроматическом свете с длинами волн 546, 436 и 365 мк (соответственно зеленая, синяя и ультрафиолетовая линии излучения ртутно-кварцевой лампы).

Для электронно-микроскопических исследований использовали электронные микроскопы УЭМВ-100 и JEM-5G. Препараторы готовили методом угольных реплик обычным способом. Для лучшего выявления тонкой структуры образцов использовали метод травления полимера азотной кислотой. Образцы в виде пленок, закристаллизованных при  $145^{\circ}$ , кипятили в течение 20 мин. в 70%  $\text{HNO}_3$  (т. кип.  $120^{\circ}$ ), промывали многократно дистиллированной водой и затем с поверхности образцов снимали угольные реплики.

Электронографические исследования проводили с помощью электронографа ЭГ-2 при ускоряющем напряжении 75 кв. Пленки для электронографических исследований готовили следующим образом: 0,04%-ный раствор ПП в м-ксилоле испаряли на поверхности полированного стекла или слюды при  $118-120^{\circ}$ . Тонкую пленку, обладающую сферолитным строением с размерами сферолитов до 50 мк, переносили на поверхность дистиллированной воды и далее вручную производили деформацию при комнатной температуре. Деформированную пленку затем помещали на препаративную электронно-микроскопическую сетку.

Рентгенограммы образцов снимали на универсальной рентгеновской установке типа УРС-60 на излучении СиКа-линий.

Для определения размеров и характера упаковки структурных элементов полимера был применен метод рассеяния поляризованного света под малыми углами [18—21].

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

В работе [15] описана картина морфологических превращений различных структурных форм ПП при деформации полимера на втором участке деформационных кривых, т. е. таком участке, когда на зависимости напряжений от деформации появляется «плато». Однако на этом не заканчиваются морфологические превращения в полимере, так как вторым участком деформационных кривых не завершается развитие деформаций в образце. Рассмотрим более детально, что происходит со структурой образца при дальнейшем развитии деформаций.

Основной особенностью больших деформаций изотактического полипропилена, как отмечалось в [14], является возникновение в начале третьего участка деформационной кривой растяжения «поперечной полосатости». Это явление, примеры которого можно видеть на рис. 1 и 2, заключается в появлении при определенной степени вытяжки пленок полос, располагающихся перпендикулярно направлению растяжения. В момент возникновения полосы имеют, обычно, вид штрихов, расположенных с

довольно строгой периодичностью (рис. 1, а) вдоль образца в виде неширокой области. По мере дальнейшей вытяжки пленки эта область расширяется, охватывая постепенно весь образец, и периодичность самих полос становится менее строгой. Более того, поперечные полосы могут развиваться настолько, что в отдельных местах происходит их раздвоение. При достаточно большом увеличении виден сложный характер поперечной полосатости (рис. 1, б, в), причем в этом случае может быть правильнее было бы даже говорить об образовании структурной сетки. Иногда вследствие сдвига отдельных слоев образца относительно друг друга в процессе деформации поперечные полосы в этих местах могут располагаться

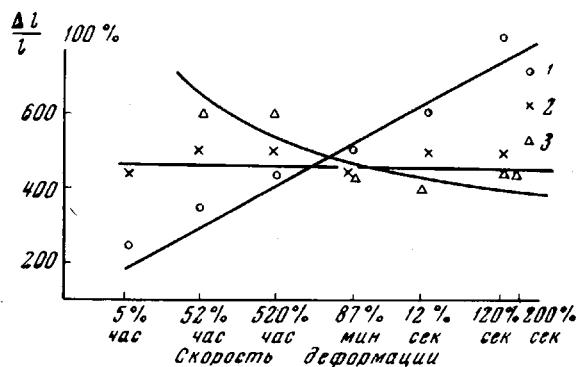


Рис. 3. Зависимость относительных удлинений, соответствующих образованию поперечной полосатости, от скорости деформации:

1 — средние; 2 — мелкие сферолиты; 3 — смектическая форма

таться под некоторым углом к оси вытяжки, оставаясь в то же время параллельными друг другу (рис. 2, а, б, в).

**Влияние исходной надмолекулярной структуры.** Исследование четырех типов образцов, описанных выше, при больших степенях вытяжки показало, что образование поперечной полосатости представляет собой явление, в равной степени характерное для образцов ПП с различной степенью упорядоченности надмолекулярных структур.

Поперечная полосатость возникает как в образцах с хорошо развитыми сферолитными образованиями различных размеров, так и при деформации бесструктурных пленок ПП. Это, однако, не означает, что характер надмолекулярных образований не влияет на возникновение поперечной полосатости. Природа исходной структуры полимера влияет, во-первых, на величину деформации, при которой начинает фиксироваться поперечная полосатость, и, во-вторых, на характер распространения поперечной полосатости в образце.

Рассмотрим основные закономерности появления поперечной полосатости в зависимости от исходной структуры пленок и условий деформирования. При этом будем сопоставлять влияние скорости растяжения, изменяющейся в пределах от 5 %/час до 200 %/сек, на величину относительного удлинения, при котором появляется поперечная полосатость на образцах трех различных типов — среднесферолитных, мелкосферолитных и бесструктурных пленках ПП (рис. 3).

При растяжении среднесферолитного образца с повышением скорости деформации наблюдается монотонное повышение относительных удлинений соответствующих образованию поперечной полосатости. При максимальных испытанных скоростях разрушение образца происходит раньше, чем достигаются удлинения, требуемые для развития поперечной полосатости.

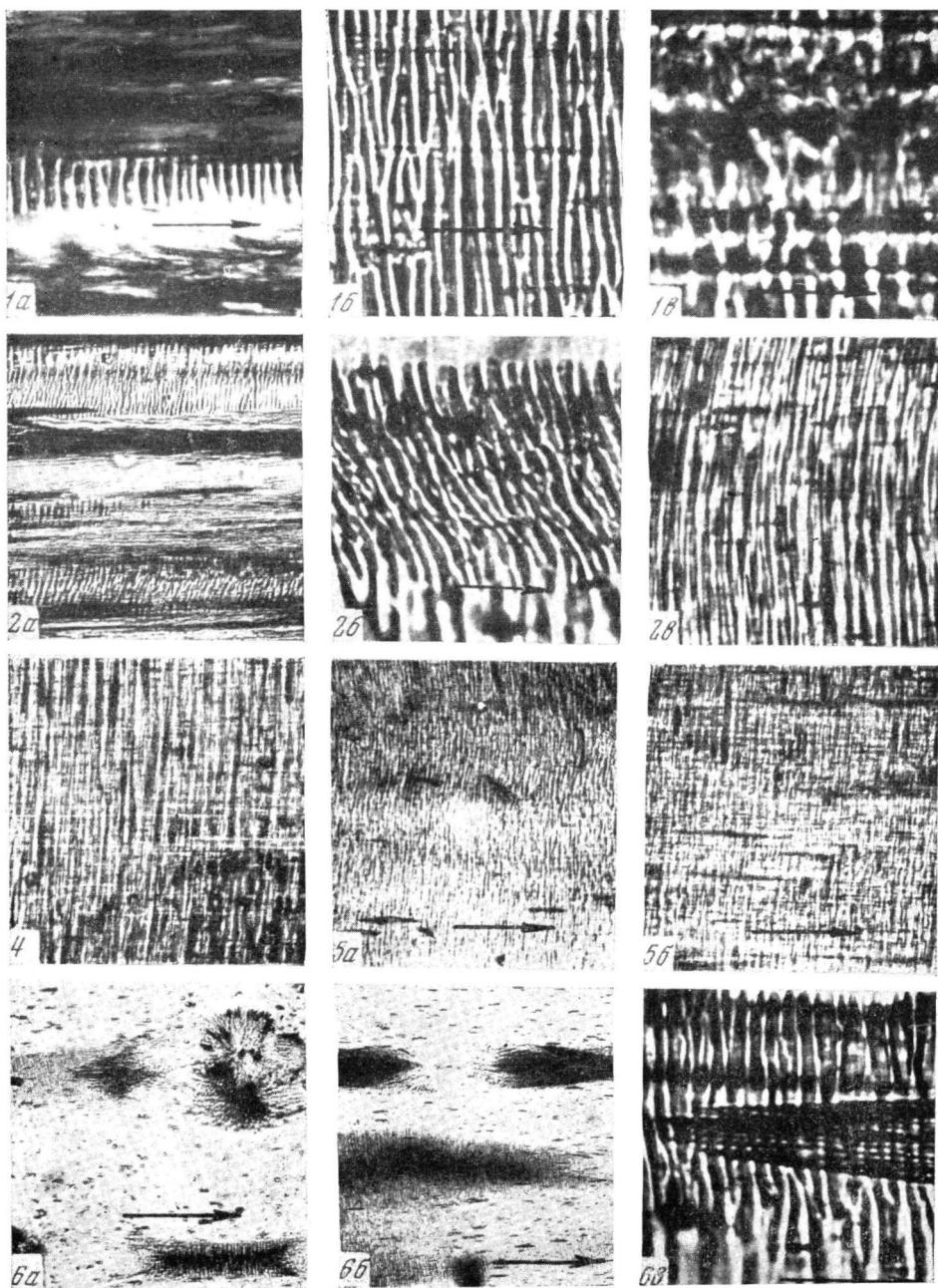


Рис. 1. Микрофотографии развития поперечной полосатости:

*a* — начальная стадия возникновения,  $\times 617$ ; *б, в* — развитие поперечной полосатости, *б* —  $\times 617$ , *в* —  $\times 1230$

Рис. 2. Общая картина образцов с хорошо развитой поперечной полосатостью.  
На рис. *а* и *в* ориентация в горизонтальном направлении

*а* —  $\times 203$ ; *б, в* —  $\times 617$

Рис. 4. Микрофотография поперечной полосатости. Исходная структура смектическая. Температура деформации —  $20^\circ$ , относительные удлинения  $600\%$ ,  $\times 203$  (ориентация горизонтальна)

Рис. 5. Микрофотографии поперечной полосатости. Исходная структура мелкосферолитная. Температура деформации —  $20^\circ$ , относительные удлинения (%):

*а* —  $460$ ,  $\times 134$ ; *б* —  $500$ ,  $\times 203$

Рис. 6. Микрофотографии возникновения поперечной полосатости в пленках, с исходной структурой — крупные сферолиты в поле мелких. Температура деформации —  $20^\circ$ . Относительные удлинения (%):

*а* —  $100$ ,  $\times 134$ ; *б* —  $460$ ,  $\times 134$ ; *в* —  $460$ ,  $\times 617$

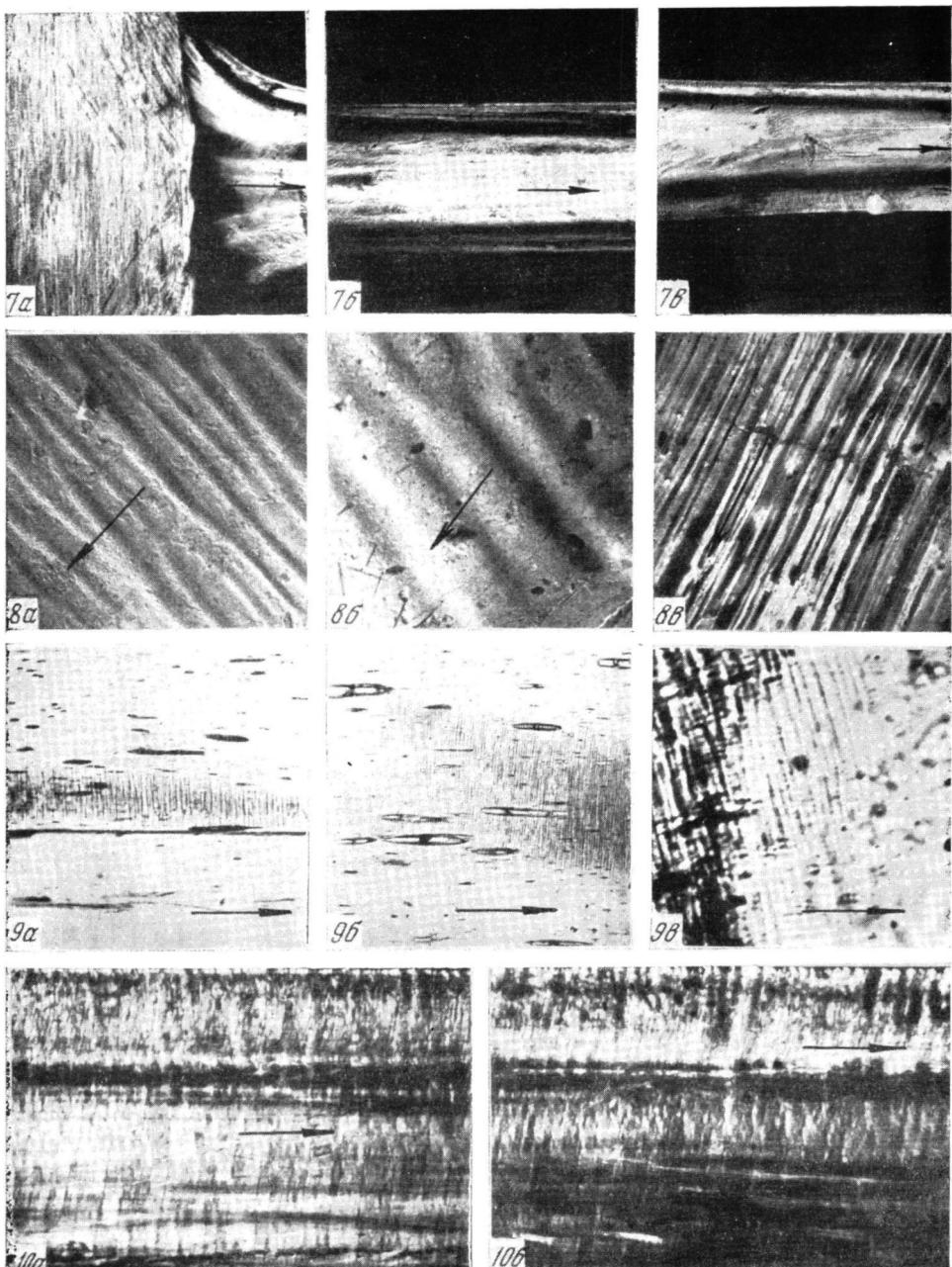


Рис. 7. Микрофотографии последовательных стадий растяжения образцов с поперечной полосатостью в направлении, перпендикулярном первоначальному растяжению,  $\times 75$

Рис. 8. Электронно-микроскопические фотографии поперечной полосатости:  
 $a - \times 2800$ ;  $b - \times 7300$ ;  $c$  — образец, травленный 70%  $HNO_3$ ,  $\times 6700$

Рис. 9. Микрофотографии, показывающие, что развитие трещин в образце с поперечной полосатостью происходит в направлении, параллельном оси растяжения:

$a, b$  — исходная структура типа крупные сферолиты в поле мелких,  $c$  — мелкосферолитная.  
 Относительные удлинения %:  $a - 100, \times 203$ ;  $b - 460, \times 203$ ;  $c - 500, \times 580$

Рис. 10. Микрофотографии взаимно перпендикулярных сдиров с блочного образца полипропилена с поперечной полосатостью

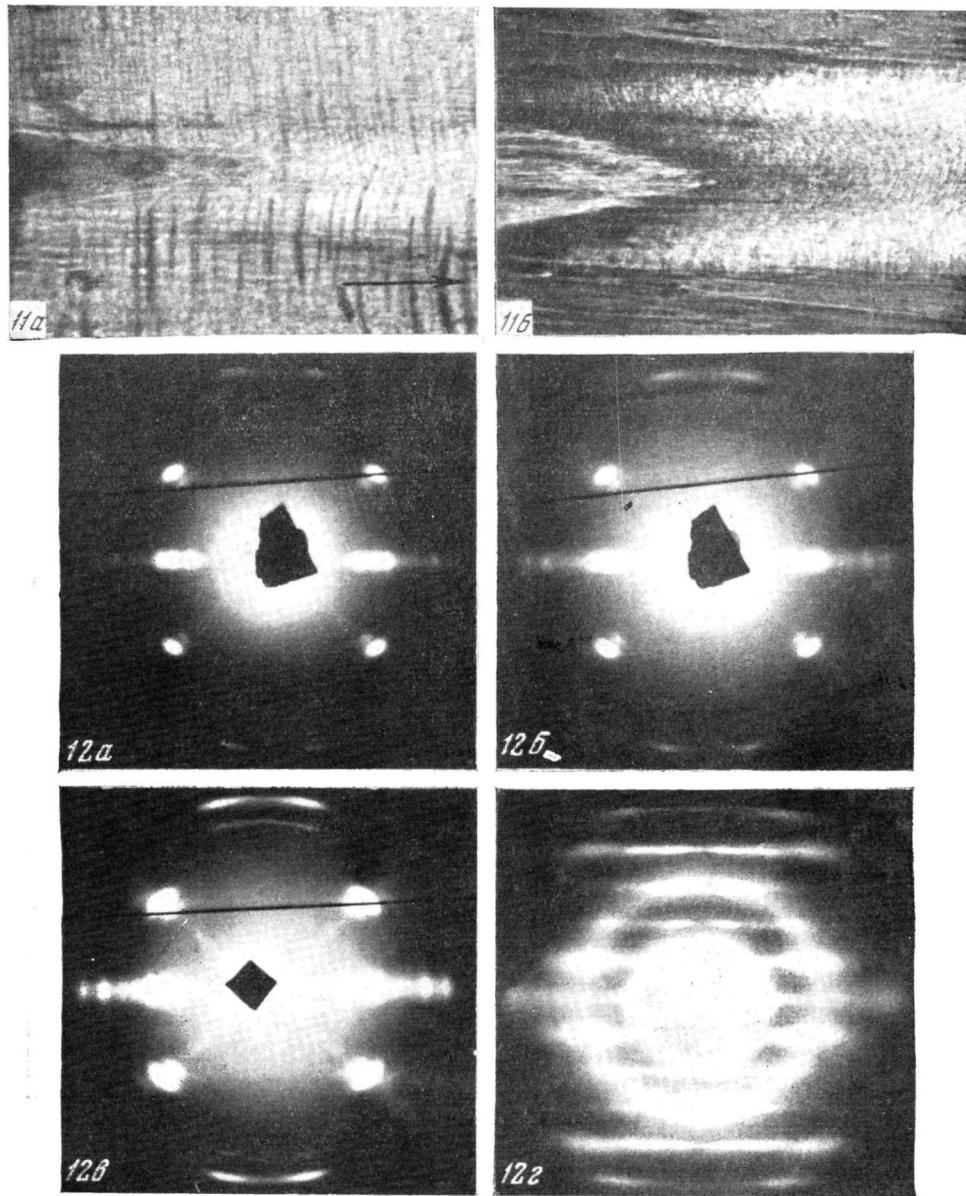


Рис. 11. Микрофотографии срезов с блочного образца, показывающие развитие поперечной полосатости в нем. Исходная структура — крупные сферолиты в поле мелких:

*a* —  $\times 339$ , *e* —  $\times 148$

Рис. 12. Рентгенограммы образцов с поперечной полосатостью на различных стадиях удлинения (%):

*a* — 500, *b* — 600, *e* — 700; *г* — электронограмма образца с поперечной полосатостью, —500%

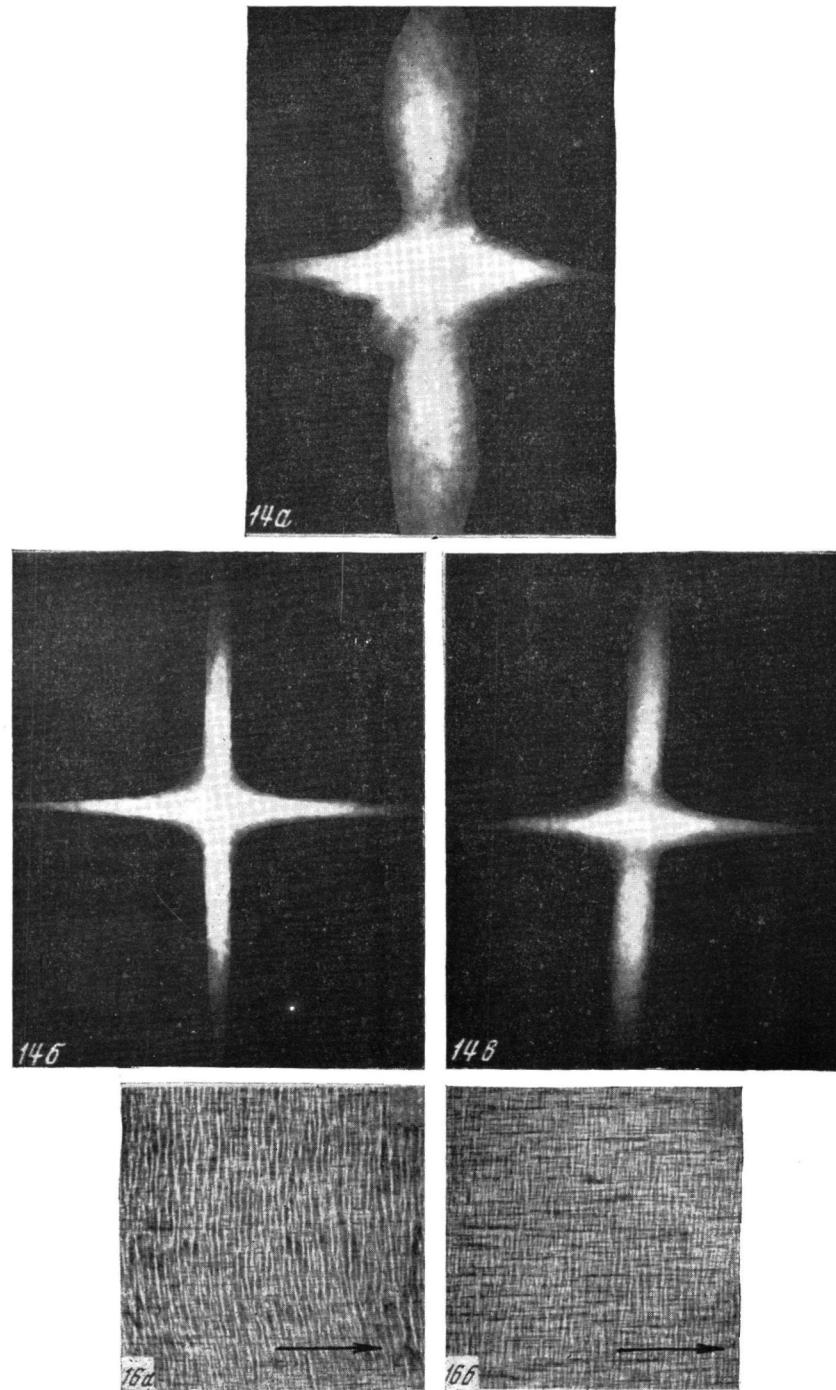


Рис. 14. Дифрактограммы образцов с поперечной полосатостью:  
 а — исходная структура — крупные сферолиты в поле мелких, 520%, б ( $\times 500$ ),  
 б ( $\times 550$ ) — исходная структура смектическая  
 Рис. 16. Микрофотографии поперечной полосатости в образце полиэтилена  
 Относительные удлинения 1400%, температура деформации — 20°,  $\times 203$

При растяжении мелкосферолитной пленки относительные удлинения, при которых развивается поперечная полосатость, перестают зависеть от скорости растяжения и во всех случаях составляют около 500%.

Наконец, при испытаниях смектической формы с возрастанием скорости растяжения наблюдается слабое убывание деформации, при которой возникает поперечная полосатость.

Описанные условия образования поперечной полосатости в образцах с различной исходной структурой могут, очевидно, объясняться наложением двух процессов, каждый из которых противоположным образом зависит от скорости растяжения и проявляется в большей или меньшей степени. В качестве таких процессов можно предложить, во-первых, разрушение исходной кристаллической структуры и, во-вторых, формирование вторичной кристаллической структуры, которая, как можно предполагать, связана с кристаллизацией полимера в процессе растяжения. Очевидно, при повышении скорости деформации процесс разрушения исходной кристаллической структуры задерживается, так как он имеет релаксационный характер и происходит во времени. Поэтому, чем выше скорость растяжения, тем при больших деформациях следует ожидать разрушения кристаллической структуры, если, конечно, к этому времени образец не разрушится макроскопически. С этой точки зрения понятно, почему в случае среднесферолитных образцов с повышением скорости деформации задерживается образование поперечной полосатости. Действительно, прежде чем могут произойти вторичные процессы, необходимо, чтобы разрушилась первичная структура, что в случае среднесферолитных образцов, имеющих весьма высокую степень упорядоченности, довольно затруднительно. Это было наглядно показано в работе [15], в которой изучали структурные процессы, происходящие при деформации образцов ПП с различной надмолекулярной структурой; при этом в случае растяжения пленок, одновременно содержащих сферолиты разных размеров, всегда намного раньше разрушались мелкие сферолиты при практически неизменных более крупных. Поэтому в случае среднесферолитных образцов доминирует первый из двух обсуждаемых процессов. Как следствие этого, относительные удлинения, при которых возникает поперечная полосатость, возрастают с повышением скорости деформации. Растяжение бесструктурной смектической формы представляет собой другой крайний случай. Действительно, в таких пленках отсутствуют хорошо организованные надмолекулярные образования и поэтому в этом случае все определяется только зависимостью относительных удлинений, при которых формируется вторичная структура, от скорости деформаций, т. е. вторым из рассматриваемых процессов. Следствием этого является падающая зависимость относительных удлинений, соответствующих началу формирования поперечной полосатости, от скорости деформации, так как с повышением скорости деформации возрастают напряжения и облегчаются условия вторичной кристаллизации. Наконец, растяжение мелкосферолитных образцов — это промежуточный случай, в котором оба процесса играют приблизительно одинаковую роль.

Теперь вернемся к рассмотрению характера распространения поперечной полосатости в образце в зависимости от природы исходной кристаллической структуры.

В случае бесструктурных пленок ПП (смектическая форма) поперечная полосатость развивается сразу почти по всей площади пленки весьма равномерно при достижении соответствующего удлинения (рис. 4). В случае мелкосферолитных образцов поперечная полосатость развивается в общем также равномерно по пленке, во всяком случае, в пределах разрешения оптического микроскопа (рис. 5, а, б). Однако, если вести наблюдения за образцом, содержащим отдельные крупные сферолиты в поле мелких, то картина существенно меняется. Поперечная полосатость возникает вначале вокруг неразрушившихся сферолитов в виде

широкой области, направленной от сферолита (рис. 6, а, б), не захватывая его, и затем при увеличении деформации распространяется по разрушившемуся мелкосферолитному окружению крупного сферолита, по-прежнему не захватывая сам сферолит (рис. 6, в). При наличии двух близко расположенных крупных сферолитов поперечная полосатость развивается вначале в области между сферолитами (рис. 6, а), и лишь при еще больших степенях удлинения поперечная полосатость захватывает фибрillлярные области, выделяющиеся из крупного сферолита вследствие его разрушения (рис. 6, в). Однако деформированный крупный сферолит в таких образцах может занимать не всю толщину образца. В этих случаях поперечные полосы не проходят через сферолит, но, как можно видеть на микрофотографиях (рис. 6, в) они могут проходить под сферолитом, просматриваясь как бы сквозь его фибрillлы.

Следует отметить также, что во всех случаях, независимо от исходной структуры пленок, поперечная полосатость, как правило, возникает вначале по краям деформированной пленки в местах, где локальные напряжения, по-видимому, максимальны.

**Влияние температуры.** Температура, при которой проводилось деформирование, следующим образом влияет на образование поперечной полосатости. При повышенных температурах образцы ПП способны к большим удлинениям без разрушения. Соответственно с этим образование поперечной полосатости также происходит при тем больших степенях удлинения, чем выше температура деформации.

**Упругое восстановление.** Характер изменения структуры поперечной полосатости при упругом восстановлении изучали, проводя последовательное исследование структуры растянутых образцов при постепенном повышении температуры непосредственно на нагревательном столике микроскопа. Было обнаружено, что явление образования поперечной полосатости обратимо, так что усадка образца приводит к постепенному исчезновению полосатости и полному восстановлению исходной структуры образца.

**Растяжение в направлении, перпендикулярном первоначальной вытяжке.** При растяжении образцов с поперечной полосатостью в направлении, перпендикулярном первоначальному растяжению, происходит следующая совокупность явлений (рис. 7). При относительно небольших степенях удлинения деформируемый образец «не чувствует» сохраняющейся в исходном образце поперечной полосатости. Это означает, что при растяжении образца в направлении, перпендикулярном первоначальному, происходит обычная фибрillизация структуры, на которую с точки зрения морфологии полосатость не оказывает никакого влияния (рис. 7, а, б). Более того, уже при малых удлинениях происходит полное исчезновение поперечной полосатости в растягиваемом образце, т. е. разрушение структуры, ответственной за появление поперечной полосатости, происходит весьма легко. При дальнейшем удлинении развитие морфологических превращений происходит так же, как если бы образец ранее не подвергался никакой деформации. И, наконец, при очень больших деформациях вновь возникает поперечная полосатость (рис. 7, в), но теперь уже в направлении, перпендикулярном вторичной вытяжке, т. е. параллельном первичной, что означает, что при больших деформациях во время вторичного растяжения образец полностью забывает свою морфологическую предысторию.

**Электронно-микроскопическое исследование поперечной полосатости.** Поперечная полосатость проявляется, прежде всего, по рельефу, который она создает на поверхности материала. С целью выявления тонкой структуры отдельных поперечных полос было проведено электронно-микроскопическое исследование пленок ПП. Электронно-микроскопические картины реплик поперечной полосатости представлены на рис. 8, а, б. Видно, что реплика повторяет рельеф полос, однако тонкую структуру проявить не удается.

При травлении пленок ПП 70%-ной азотной кислотой наблюдается некоторое размывание и расширение полос, а при более интенсивном травлении и сглаживание полосатости (рис. 8, в). В противоположность этому факту травление приводит к резкому контрастированию продольных фибрill, характерных для ориентированного материала, и к разрушению полимера на отдельные волоконца вдоль направления растяжения.

Таким образом, тонкую структуру поперечной полосатости методами электронной микроскопии разрешить не удается.

**Поперечная полосатость и трещины в образце.** Как видно из приведенных выше микрофотографий поперечная полосатость развивается в направлении, перпендикулярном вытяжке, в отличие от трещин, которые формируются между фибрillами в продольном направлении (рис. 9, а, б). Кроме того, после выдерживания образца с поперечной полосатостью в течение длительного времени в иммерсионной жидкости с показателем преломления 1,516, примерно равным показателю преломления ПП, трещины, до этого хорошо различимые (рис. 9, а, б), исчезают, а поперечная полосатость полностью сохраняется (рис. 9, в).

Эти данные, а также результаты электронно-микроскопических исследований отчетливо указывают на то, что поперечная полосатость является структурным образованием, а не трещинами в образце.

**Поперечная полосатость в блочном полимере.** Для выяснения вопроса о том, является ли поперечная полосатость только поверхностным или также и объемным явлением, была сделана попытка получить поперечную полосатость при растяжении блоков ПП толщиной до 2–3 мм. Пластины полимера растягивали до 600–700% и затем получали продольные срезы по всему объему образца. Микрофотографии последовательных слоев, снимаемых с блочного образца в плоскости, параллельной направлению растяжения, показывают одну и ту же картину: при достаточно высоких степенях растяжения в блоке ПП обнаруживается поперечная полосатость вне зависимости от расположения слоя по высоте образца. Это показывает, что образование поперечной полосатости представляет собой не поверхностный, а объемный эффект. Поэтому не удивительно, что поперечная полосатость отчетливо обнаруживается на сдирах по обеим плоскостям блока, параллельным направлению растяжения (рис. 10). Таким образом, поперечная полосатость образует сетку, перпендикулярную направлению растяжения.

При растяжении блоков ПП, содержащих отдельные крупные сферолиты в поле мелких, наблюдаемая картина появления поперечной полосатости совершенно аналогична той, которая была описана выше для такой же структуры в пленочных образцах. Прежде всего, поперечная полосатость возникает по краям блока и в широкой области, распространяющейся параллельно направлению растяжения и идущей от сферолита в виде широкого расходящегося сектора, не затрагивая самого сферолита (рис. 11, а). При дальнейшем увеличении удлинений поперечная полосатость захватывает постепенно весь образец, точнее все мелкосферолитное окружение крупного сферолита, по-прежнему, не затрагивая его (рис. 11, б).

**Рентгенографическое исследование поперечной полосатости.** Рентгенограммы образцов ПП, растянутых до различных удлинений и содержащих поперечную полосатость, представляют высокотекстурированные картины, соответствующие высокоориентированным материалам. Такого рода рентгенограммы сохраняются вплоть до разрыва образцов и указывают, по-видимому, на то, что появление поперечной полосатости не сопровождается нарушением степени ориентации системы и разупорядочением структуры полимера (рис. 12, а – в).

К сожалению, получить поперечную полосатость в очень тонких пленках ПП, пригодных для электронографических и электронно-микро-

скопических исследований, в этой работе не удалось. На тонких пленках, растянутых до удлинений, соответствующих появлению поперечной полосатости в более толстых образцах, при имеющихся в нашем распоряжении методах исследований обнаружить поперечной полосатости не удается. Электронограмма таких образцов представлена на рис. 12, г и также показывает высокую степень ориентации молекулярных цепей в полимере.

**Исследование поперечной полосатости методом рассеяния поляризованного света под малыми углами.** Для измерения размеров поперечной

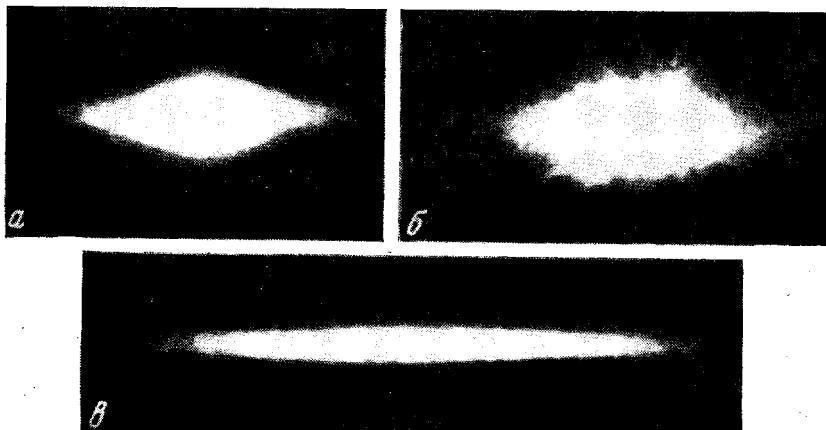


Рис. 13. Дифрактограммы образцов с разной исходной структурой при различных степенях удлинения без поперечной полосатости:

*a, в* — исходная мелкосферолитная структура, 250% (*a*) и 650% (*v*), температура деформации 90°; *б* — исходная структура — крупные сферолиты в поле мелких, 260%, температура деформации — 20°

полосатости был применен также метод рассеяния поляризованного света под малыми углами. Исследования проводили на всех типах описанных ранее структур при последовательной вытяжке образцов.

На ранних стадиях растяжения для всех типов образцов имеет место развитие фибрillлярной структуры, ориентированной по оси растяжения. Эта структура дает дифрактограммы в виде ромба, характерные для рассеяния от системы анизотропных параллелепипедов или цилиндров, ориентированных в одном направлении, в полном соответствии с теорией, изложенной в [21] (рис. 13, *a*). Дифрактограмма от деформированной пленки, структура которой представлена крупными сферолитами в поле мелких, имеет эллиптическую форму, очевидно, вследствие наложения картины рассеяния от неразрушившихся сферолитов и разориентации фибрill, которые «обтекают» сферолиты (рис. 13, *b*). При больших деформациях наблюдается переход ромба в полосу (рис. 13, *v*), вследствие нарушения условия некогерентности рассеяния [21].

Возникновение поперечной полосатости вызывает резкое изменение картины рассеяния. В направлении, перпендикулярном расположению полос, появляются два четких рефлекса, которые, накладываясь на ранее описанную картину рассеяния от параллельно ориентированных фибрill, образуют характерную дифрактограмму в виде креста (рис. 14). По мере развития поперечной полосатости в образце интенсивность этих рефлексов быстро возрастает и при больших деформациях становится настолько значительной, что рефлекс от параллельно ориентированных фибрill, интенсивность которого одновременно несколько убывает, становится почти незаметным.

Если поперечная полосатость расположена не перпендикулярно оси вытяжки, то рефлексы «креста» располагаются под углом, отличным от 90° (рис. 14, *v*), причем этот угол строго соответствует взаимному рас-

положению осей рассеивающих элементов, в данном случае параллельно ориентированных фибрill и поперечной полосатости.

Размеры периодичности вдоль оси растяжения по данным рассеяния света под малыми углами составляют примерно от 1,7 до 5,5 мк, совпадая с данными микроскопического исследования.

Размеры поперечной полосатости были измерены также путем микрофотометрирования образцов в направлении, соответствующем оси растяжения с помощью микрофотометрической установки МУФ-5. Относя-

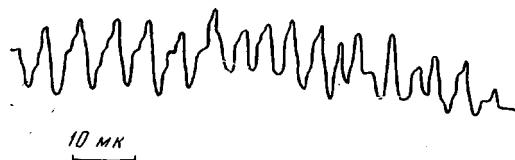


Рис. 15. Изменение оптической плотности пленки ПП с поперечной полосатостью вдоль направления растяжения

щиеся сюда данные представлены на рис. 15, показывающем кривые изменения оптической плотности образца вдоль направления растяжения для деформированных до 600% пленок с исходной мелкосферолитной структурой. Из рис. 15 видно, что размеры поперечной полосатости в среднем составляют 3 мк, однако возможно различить полосы больших и меньших размеров.

На основании вышеописанных данных можно утверждать, что размеры поперечных полос могут меняться в довольно значительных пределах в зависимости от условий деформирования, исходной структуры образцов и степени растяжения полимера. Средний размер полос в образцах с уже хорошо сформированной полосатостью составляет на границе разрушения полимера в среднем около 3 мк. Однако более точно установить эти размеры не представляется возможным вследствие постепенности появления полосатости и, следовательно, широком наборе ее в одном и том же образце на ранних стадиях ее появления и довольно значительного разброса экспериментальных данных. Длина же полос колеблется в еще более широких пределах от нескольких микрон на ранних стадиях появления до многих десятков микрон.

**Поперечная полосатость в деформированных образцах ПЭ.** Все описанные выше факты относились к поперечной полосатости, возникающей при больших деформациях изотактического ПП. Однако в отдельных случаях аналогичное явление наблюдалось и при растяжении ПЭ высокой плотности. Следует отметить, что в последнем случае поперечная полосатость возникает только при очень больших степенях растяжения (до 1400%) при комнатной температуре и только на закаленных образцах, специальным образом приготовленных по методике, описанной ранее.

Примеры полосатости ПЭ представлены на рис. 16. Следует заметить, что ширина полос в случае ПЭ примерно такая же, как и у ПП, т. е. составляет величину порядка 3 мк. Более детального исследования полосатости ПЭ в данной работе не проводили.

Таким образом, в настоящей работе при исследовании больших деформаций (свыше 400%) кристаллического ПП и отдельных образцов ПЭ была обнаружена интересная морфологическая особенность таких деформаций, проявляющаяся в появлении при больших деформациях поперечной полосатости или периодичности, представляющей собой новый тип структурных превращений, происходящих вследствие ориентации полимера.

В принципе можно представить два механизма образования поперечной полосатости: либо периодичность в структуре полимера существовала в исходном образце до начала деформации, либо она возникла вслед-

ствие растяжения. В первом случае следует предположить, что в недеформированном полимере существует структура типа «смятой сетки», которая распрямляется при дальнейшем растяжении и образуется отчетливо фиксируемая поперечная полосатость. Эта структурная сетка должна быть образована на надмолекулярном уровне, на что указывает размер периода в поперечной полосатости, составляющий 1,7—3 мк. Важной отличительной особенностью этого случая является то, что при образовании поперечной полосатости по этому механизму не происходит никаких структурных изменений в образце. Тогда образование поперечной полосатости можно рассматривать как следствие особенностей кристаллического состояния исходного полимера.

С другой стороны, так как поперечная полосатость обнаруживается только на очень больших стадиях растяжения полимера в условиях высокой степени ориентации молекулярных цепей, то возникновение поперечной полосатости, по-видимому, следует связывать с явлениями существенной перестройки исходной структуры полимера.

Рассмотрим с этой точки зрения известные литературные данные и экспериментальные результаты настоящей работы.

В работах [22—25], проводившихся в основном на ПЭ, наблюдали образование поперечной полосатости на электронно-микроскопическом уровне, при этом размер периодов составлял 150—230 Å. Такого рода периодичность можно объяснить, например, скольжением кристаллитов. Этот механизм, очевидно, близок к хорошо известному в случае больших деформаций металлов процессу образования линий Людерса — Чернова. Образование таких линий связано с пластическим скольжением тонких слоев металла друг относительно друга по плоскостям легчайшего сдвига. Существенно отметить, что одновременно со скольжением имеет место и переориентация отдельных слоев. В результате такой переориентации слои металла постепенно меняют направление по отношению к растягивающему усилию, стремясь стать своими плоскостями в положение, наименее удобное для скольжения. Вследствие этого происходит упрочнение материала и для осуществления дальнейшей деформации требуются все более возрастающие напряжения.

Возвращаясь к полимерам, по аналогии с только что рассмотренным явлением можно предположить, что образование поперечной полосатости при деформации полимеров также связано с двумя процессами: разрушением исходной структуры и последующим самоупрочнением. Как уже упоминалось выше при обсуждении условий образования поперечной полосатости, процессы разрушения исходной структуры могут быть связаны либо с превращениями на надмолекулярном уровне (типа скольжения отдельных структурных элементов — фибрилл, кристаллитов и др.), либо на молекулярном, через предварительную аморфизацию. Так как развитие поперечной полосатости происходит в условиях возрастающего напряжения и при высоких значениях удлинений, можно думать, что это явление обусловлено самоупрочнением деформируемого материала, одним из возможных механизмов которого является процесс вторичной кристаллизации при растяжении. Говоря о вторичной кристаллизации, мы подразумеваем под этим процесс, протекающий не только на молекулярном уровне через образование новой кристаллической фазы, но и на надмолекулярном уровне в результате переориентации и подстраивания отдельных кристаллических блоков с образованием кристаллических слоев по типу паракристаллических структур [26]. На возможность такой кристаллизации указывают хорошо известные факты кристаллизации полимеров при растяжении, наиболее подробно исследованные на примере каучуков [27, 28].

Совершенно очевидно, что исходная надмолекулярная структура материала должна существенным образом влиять на процесс перестройки полимера при растяжении и условия образования поперечной полоса-

гости, что в свою очередь проявляется в зависимости появления и развития поперечной полосатости от таких факторов, как скорость деформации, температура растяжения и значения удлинений, при которых удается наблюдать появление описанной структуры.

Авторы приносят глубокую благодарность С. Я. Френкелю за предоставленную возможность выполнения эксперимента по рассеянию света под малыми углами и В. Г. Баранову за помощь в работе.

### Выводы

1. На примере изотактического полипропилена изучен механизм структурных превращений в кристаллических полимерах при очень больших деформациях, предшествующих разрушению образцов.

2. Показано, что при больших деформациях возникает очень своеобразное явление, заключающееся в появлении полос, идущих поперек направления растяжения (поперечной полосатости) с периодом порядка 3—5 мк. Образование поперечной полосатости характерно для образцов с любой надмолекулярной структурой в исходном (недеформированном) состоянии.

3. Различными методами (механическими, оптическими, электронно-микроскопическими и рентгеновскими) проведено всестороннее изучение условий образования поперечной полосатости и ее связи с морфологией исходного образца.

4. Обсуждены различные возможные механизмы образования поперечной полосатости и высказано предположение, что это явление связано с кристаллизацией, развивающейся при высоких степенях растяжения исследованных полимеров.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию  
31 VII 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. P. H. Geil, J. Polymer Sci., A2, 3813, 3835, 1964.
2. A. Peterlin, J. Polymer Sci., C3, 61, 1965.
3. N. Kasa i, M. Kakudo, J. Polymer Sci., A2, 1955, 1964.
4. P. Ingram, A. Peterlin, J. Polymer Sci., B2, 739, 1964.
5. A. Peterlin, F. Ingram, H. Kih o, Makromolek. Chem., 86, 294, 1965.
6. D. Hansen, I. A. Rusnock, J. Appl. Phys., 36, 332, 1965.
7. R. S. Stein, SPE Trans., 4, 178, 1964.
8. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., 7, 546, 1965.
9. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A9, 353, 1967.
10. Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Докл АН СССР, 150, 331, 1963.
11. В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1132, 1964.
12. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Раппопорт-Молодцова, Высокомолек. соед., 6, 1559, 1964.
13. Г. Г. Кардаш, Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 1670, 1965.
14. Г. Г. Кардаш, Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 166, 1155, 1966.
15. Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., A9, 267, 1967.
16. G. Natta, SPE Journal, 15, 368, 1959; C. A. Vooye, M. T. Watson, H. W. Patterson, J. Polymer Sci., 39, 534, 1959.
17. R. L. Miller, Polymer, 1, 135, 1960.
18. R. S. Stein, A. Plas a, J. Polymer Sci., 40, 267, 1959.
19. R. S. Stein, M. B. Rodes, J. Appl. Phys., 31, 1873, 1960.
20. R. S. Stein, I. Wilson, J. Appl. Phys., 33, 1914, 1962.
21. В. Г. Баранов, Диссертация, 1965.
22. М. Б. Константинопольская, Диссертация, 1961.
23. E. H. Andreus, J. Polymer Sci., A2, 668, 1966.
24. A. Peterlin, K. Sakurada, Kolloid-Z., 212, 51, 1966.

25. G. A. Bassett, A. Keller, Phil. Mag., 9, 817, 1964.
26. R. Hosemann, J. Polymer Sci, C20, 1, 1967.
27. В. Г. Калашникова, М. В. Каждан, З. Я. Берестнева, В. А. Каargin, Высокомолек. соед., 6, 906, 1964.
28. В. Г. Калашникова. Диссертация, 1965.

---

**RISING OF CROSS-STRIKES AT HIGH DEFORMATIONS  
OF POLYPROPYLENE**

*G. P. Andrianova, G. G. Kardash, A. S. Kechekeyan,  
V. A. Kargin*

**S u m m a r y**

On example of isotactic polypropylene mechanism of structural transitions at very high deformations of crystalline polymers has been studied. The peculiar phenomenon of rising of cross stripes diametrical to elongation direction has been observed. The phenomenon is characteristic to polymer with any supermolecular structure in undeformed state. Conditions of its rising in connection with morphology of the initial sample has been studied by mechanical, optical, electronmicroscopic and X-ray methods. Different possible mechanisms of cross-stripes forming are discussed. The phenomenon is possibly related to crystallization developed at high degree of elongation.

---