

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1968

Том (A) X

№ 9

УДК 678.55 : 678.01.53

О СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНЕ

B. A. Каргин, Т. И. Соголова, В. М. Рубштейн

Изучение больших деформаций кристаллических полимеров в широком интервале температур представляет большой теоретический и практический интерес, поскольку в процессе переработки и эксплуатации в полимерных материалах происходят глубокие структурные превращения под влиянием различных механических воздействий. Этот подход позволяет наиболее точно установить связь между конкретными надмолекулярными структурами полимера и его механическими свойствами [1—4].

В данной работе изложены новые экспериментальные результаты, полученные при изучении больших деформаций одноосного растяжения образцов полиоксипропилена (ППО), исходных и содержащих искусственные зародыши структурообразования.

Экспериментальная часть

Специально сконструированный нами прибор для растяжения пленочных образцов непосредственно на столике оптического микроскопа МБИ-6 значительно расширил экспериментальные возможности исследования, так как одновременно с наблюдением за структурными превращениями в деформируемом образце производилась автоматическая запись кривой растяжения.

Прибор состоит из приспособления для растяжения, которое монтируется на столике микроскопа, динамометрического устройства и самописца. (На рис. 1 представлен общий вид прибора (a) и приспособление для растяжения (б).) Испытуемый образец 1 крепится в зажимах, один из которых 2 соединен с ходовым винтом 3 привода, состоящего из редуктора 4 и электродвигателя 5. Второй зажим 6 крепится к стальной пластине 7, на которую наклеен сбалансированный мост из четырех тензодатчиков.

Приложенное к образцу при его растяжении усилие приводит к прогибу пластины, вызывая разбаланс моста. На измерительной диагонали моста появляется некоторое напряжение, которое усиливается и записывается на самописце ЭПП-09. Скорость прохождения диаграммной бумаги на самописце подбирается кратной скорости растяжения образца. Таким образом, по горизонтальной оси откладывается нагрузка, воспринимаемая образцом при его растяжении, а по вертикальной — деформация. Предварительно производится тарировка прибора, т. е. устанавливается цена деления шкалы самописца по прогибу пластины под действием разновесов. Съемный термоблок дает возможность испытывать образцы в изотермических условиях в интервале температур от -150 до 200° .

Изучение больших деформаций проводили на образцах ППО, вырубаемых из пленок (толщиной 20—30 μ) в виде двухсторонних лопаточек (размеры рабочего участка образца: длина 3,5 $мм$, ширина 1,1 $мм$). Пленки различного надмолекулярного строения получали испарением растворителя из раствора ППО в бензole при 75° в течение 2 час. Варьируя скорость охлаждения полученного расплава (температура плавления ППО 73°) от $1-2$ град./мин до быстрого охлаждения в азоте получали пленки, обладающие надмолекулярной структурой с различными размерами сферолитов. Испытания проводили в изотермических условиях в интервале температур от -110 до 55° при постоянной скорости растяжения, равной 1 $мм/мин$.

Результаты и их обсуждение

Структурные превращения при больших деформациях одноосного растяжения ППО в широком интервале температур. Из полученных экспериментальных данных по

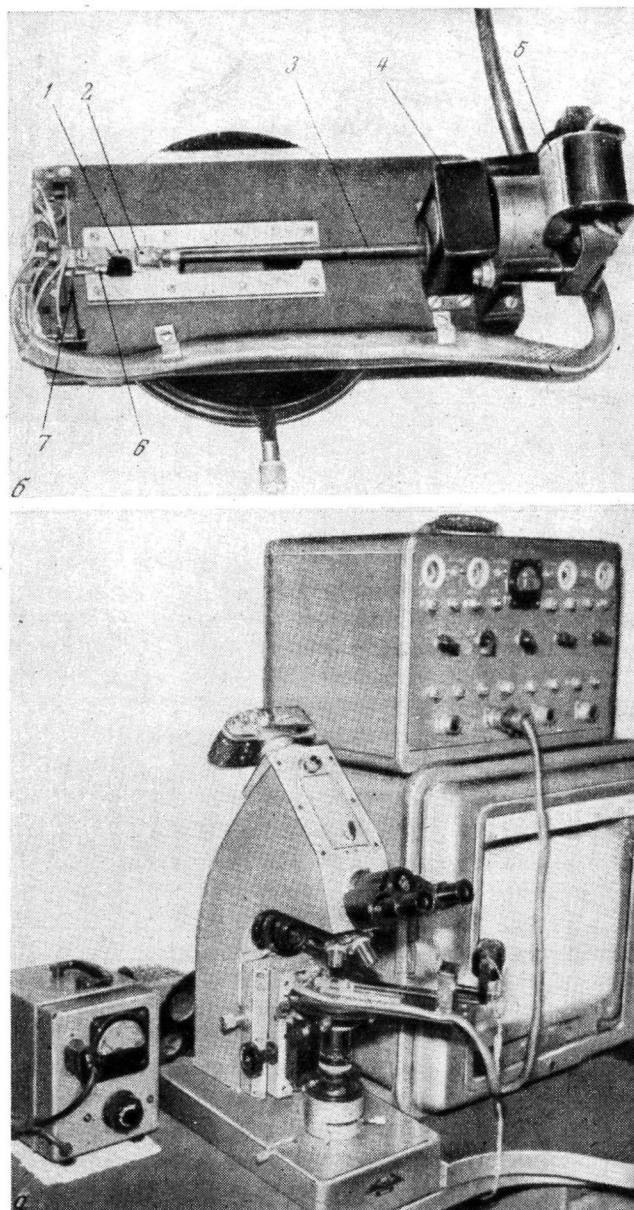


Рис. 1. Общий вид прибора (а) и приспособление для растяжения образцов полимеров на столике микроскопа (б)

изучению деформаций ППО, обладающих крупносферолитной структурой (размер сферолитов 250 мк и более) (рис. 2), видно, что в области температур от -110 до 50° образцы обладают высокой разрывной прочностью, уменьшающейся с ростом температуры и разрушаются без заметной деформации; при этом форма и размеры сферолитов остаются практически неизменными (рис. 3, а). От -45 до 0° наблюдается развитие деформаций поряд-

ка 150% и снижение прочности с ростом температуры. На рис. 3, б показано, что эти деформации обусловлены растяжением самих сферолитов. Следует обратить внимание на то, что в определенном интервале температур прочности образцов изменяются с температурой, а разрывные удлинения оказываются практически постоянными. В области температур от 10 до 50° в образцах реализуются деформации свыше 300% и весь процесс растяжения, как это видно из рис. 2, проходит по трем стадиям, причем форма кривых растяжения является типичной для кристаллических полимеров. Однако в этом эксперименте по новому проявляется характер разрушения надмолекулярной структуры.

На рис. 3, в показан четкий ступенчатый распад отдельных сферолитов и всего образца в целом. Этот тип распада структуры, возникающий при деформации растяжения, внешне напоминает картину возникновения плоскостей скольжения в обычных низкомолекулярных кристаллах, но при более детальном рассмотрении оказывается системой параллельных широких последовательных полос, тесно связанных с появлением и развитием большого числа шеек. Образование шеек происходит не одновременно, а последовательно и носит ярко выраженный прерывистый характер (при скорости растяжения 1 мм/мин или 30% / мин и толщине образца порядка 20 мк образование каждой новой шейки происходило через 3 сек.). Границами раздела образующихся шеек являются хорошо видимые в поляризованном и отраженном свете рельефные линии (рис. 3, в, д). Эти полосы и рельефные линии практически пересекают весь образец (на рис. 3, в), но проходя через разные сферолиты воспроизводят контуры их границ.

Характер разрушения ППО такого же типа сохраняется при температурах выше 50°. Было обнаружено, что в этих условиях образующиеся шееки распадаются на фибрillлярные образования. При этом рельефные линии, всегда возникающие перпендикулярно действию растягивающей силы, сохраняются (рис. 3, г). В этой температурной области наблюдается дальнейшее возрастание деформации (за счет образования фибрill) и реализуются все три участка на графике зависимости напряжения от деформации, однако они менее четко выражены вследствие текучести материала.

Таким образом, изучение больших деформаций крупносферолитных образцов ППО в широком интервале температур позволило выделить температурные области, в которых изменения величины разрывных деформаций соответствуют переходам от одного типа разрушений надмолекулярных образований к другому. Эти переходы также отчетливо проявляются в виде скачков на графике температурной зависимости истинной прочности (рис. 4 и рис. 3, а — в).

Рис. 4. Зависимость истинной прочности от температуры для крупносферолитных образцов ППО

величины разрывных деформаций соответствуют переходам от одного типа разрушений надмолекулярных образований к другому. Эти переходы также отчетливо проявляются в виде скачков на графике температурной зависимости истинной прочности (рис. 4 и рис. 3, а — в).

Представлялось существенным выяснить, является ли механизм разрушения надмолекулярных образований с возникновением последователь-

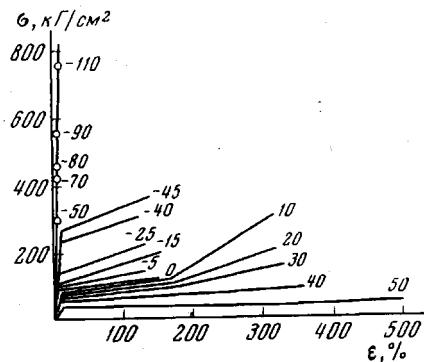


Рис. 2. Зависимости напряжения от деформации для крупносферолитных образцов ППО. Цифры у кривых соответствуют температуре растяжения

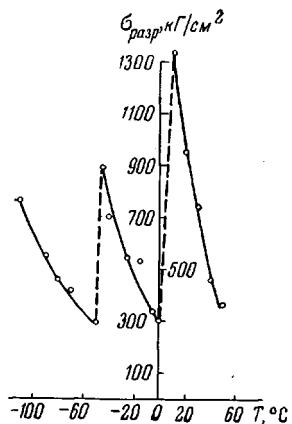


Рис. 4. Зависимость истинной прочности от температуры для крупносферолитных образцов ППО

ных шеек характерным только для крупносферолитных структур в ППО или это явление носит более общий характер.

С этой целью были проведены аналогичные опыты на образцах ППО, обладающих различной надмолекулярной структурой. Опыты показали, что характер разрушения надмолекулярных структур с образованием последовательных шеек сохраняется для образцов всех типов и даже для случая, когда структура была практически неразрешима в оптическом микроскопе (рис. 5, а, б), а кристалличность образцов подтверждена рентгенографически. С уменьшением размеров сферолитов рельефные линии

между шейками спрятываются в силу большей однородности надмолекулярных образований.

На рис. 6 дана зависимость напряжения от деформации для образцов, структура которых представлена на рис. 5, б; видно, что общий характер зависимости деформации от температуры сохраняется. Существует интервал температур (-110° — 60°), в котором происходит хрупкое разрушение образцов (см. рис. 5, в) и также обнаруживается снижение прочности с ростом

Рис. 6. Зависимости напряжения от деформации для мелкосферолитных образцов ППО. Цифры у кривых соответствуют температуре растяжения

температуры. Затем в интервале от -60 до -10° происходит значительное растяжение пленок с образованием «шейки», структура которой также не видна (рис. 5, г). При -10° выше при возникновении шейки наблюдается ступенчатый распад с образованием последовательных шеек (рис. 5, д). Новая информация, которая была получена при исследовании образцов такого типа (с оптически неразличимыми элементами структуры исходного образца) практически сводится к тому, что для них существуют температурные области, в которых происходит резкое изменение свойств ППО.

Изменение прочностных характеристик ППО в зависимости от температуры и скорости растяжения

Скорость растяжения	T°, C	$\sigma_{rekpr.}, \kappa\Gamma/cm^2$	$\sigma_{разр.}, \kappa\Gamma/cm^2$	$\varepsilon, \%$
Большая, 300 м.м./мин	-70	650	650	--
Средняя, 30 м.м./мин		450	450	--
Малая, 3 м.м./мин		425	425	--
Большая	-55	450	450	--
Средняя		320	320	--
Малая		290	290	--
Большая	-45	310	360	200
Средняя		280	350	150
Малая		275	345	140
Большая	-25	300	350	200
Средняя		180	270	150
Малая		140	230	140
Большая	0	230	340	240
Средняя		115	235	180
Малая		95	125	150
Большая	10	170	260	240
Средняя		100	210	260
Малая		90	320	320
Большая	20	160	250	300
Средняя		90	230	280
Малая		85	245	320
Большая	50	65	75	650
Средняя		50	70	550
Малая		40	60	500

в условиях деформации растяжения; значительное уменьшение размеров элементов надмолекулярной структуры полимера проявляется в том, что начало развития больших деформаций с образованием последовательных шеек обнаруживаются на 15—20° ниже, чем в образцах с крупносферолитной структурой и нет такого резкого скачка в значениях разрывных деформаций в температурной области второго перехода, т. е. перехода к распаду с образованием последовательных шеек. Сравнение графиков зависимости напряжения от деформации (рис. 2 и 6) показывает, что значения напряжений рекристаллизации во всем исследованном интервале температур и прочностей в области хрупкого разрушения значительно выше у образцов с крупносферолитной структурой. Эти различия в механических свойствах, очевидно, связаны с особенностями надмолекулярного строения исследованных образцов.

К сожалению, в опытах с образцами, имеющими очень мелкую надмолекулярную структуру, естественно, не представлялось возможным наблюдать за всеми ранее обнаруженными структурными превращениями при помощи оптического микроскопа. Однако анализ зависимостей напряжений от деформации в широком интервале температур позволил сделать вывод о наличии структурных превращений, происходящих при растяжении этих образцов ППО.

Обнаруженные нами структурные превращения в ППО при его растяжении существуют независимо от размеров надмолекулярных образований, но влияние размеров проявляется в том, что структурные превращения происходят в различных областях температур и напряжений.

Поскольку ступенчатый распад надмолекулярных структур в ППО был обнаружен в условиях растяжения с малой скоростью (1 мм/мин), представлялось существенным выяснить влияние скорости растяжения на характер структурных превращений в ППО. С этой целью исследовали деформацию образцов ППО, подвергавшихся растяжению с различными скоростями: 3, 30 и 300 мм/мин в широком интервале температур.

Из полученных экспериментальных данных, представленных в таблице, видно, что значения прочностных характеристик (разр., брекр., ε) зависят от скорости растяжения и температуры.

Возрастание значений разрывных напряжений с увеличением скорости растяжения при температурах ниже 10° находится в согласии с общей закономерностью, справедливой для всех твердых тел. Однако выше 10° эта закономерность нарушается.

Изучение надмолекулярных структур образцов, деформированных при разных скоростях растяжения, показало, что существует температурная область, в которой независимо от скорости растяжения происходит хрупкое разрушение образцов с сохранением формы и размеров сферолитов. В интервале температур от —45 до 10° проявляются большие деформации, причем, образцы, независимо от скорости растяжения (в исследованном нами интервале скоростей) деформируются за счет растяжения самих сферолитов. Испытания при 10—20° показывают, что изменение скорости растяжения вызывает существенную разницу в характере структурных превращений и, соответственно, в механических свойствах.

На рис. 7 представлены типы структурных превращений, реализуемые в образцах при температуре испытаний 20° и различных скоростях растяжения. Растяжения с большой скоростью вызывают деформации образцов за счет растяжения самих сферолитов (следует отметить, что этот тип структурных превращений реализуется при испытаниях с большой скоростью во всем температурном интервале проявления больших деформаций). При средней скорости растяжения и температуре 10° и особенно ярко при 20° обнаруживается ступенчатое разрушение сферолитов с возникновением эллиптических концентрических образований. При малой скорости растяжения наблюдается уже известный нам распад с образо-

ванием последовательно возникающих шеек (следует отметить, что расстояние между рельефными линиями в данном случае больше, чём в описанных выше опытах испытаний со скоростью растяжения, равной 1 мм/мин).

Изменение типа структурных превращений находит отражение в значениях деформируемости и разрывной прочности (таблица). Если при температурах ниже 10° повышение скорости растяжения вызывало возрастание прочности, напряжения рекристаллизации и разрывного удлинения, то в области температур $10\text{--}20^{\circ}$, где при повышении скорости растяжения происходит изменение типа структурных превращений, для прочности и разрывного удлинения такой закономерности нет. Эта аномалия, несомненно, обусловлена различным изменением структуры полимера в процессе растяжения с различными скоростями.

Испытания при более высокой температуре (50° и выше) дают близкие значения прочностных характеристик независимо от скорости растяжения, что связано с фибрillизацией надмолекулярных структур, обнаруживаемой при помощи оптического микроскопа.

Таким образом, испытания с разными скоростями растяжения показали, что ступенчатый распад с возникновением последовательных шеек реализуется в определенном интервале температур и при сравнительно малых скоростях растяжения, при этом наблюдается возрастание деформируемости и прочности. Эти опыты позволяют считать, что распад надмолекулярной структуры с возникновением последовательных шеек обеспечивает полимеру иной комплекс механических свойств. Обнаруженное явление ступенчатого распада надмолекулярных структур с образованием последовательно возникающих регулярно расположенных шеек требует более детального объяснения. Следует напомнить, что образование шейки происходит в результате структурных превращений, которые осуществляются во времени. Если скорость деформации больше скорости структурных превращений, неизбежно возникают перенапряжения, вплоть до разрушения или начала структурного превращения. Поэтому при начале возникновения шейки всегда возникает значительно большее напряжение, которое приводит к запасу потенциальной энергии в первоначально целиком деформируемом образце и эта энергия расходуется на развитие шейки со скоростью, гораздо большей, чем скорость перемещения зажимов. Практически мгновенное образование первой шейки приводит к падению напряжения в образце до величины, при которой дальнейшее структурное превращение оказывается невозможным. Но поскольку растяжение образца происходит непрерывно и с постоянной скоростью, в нем вновь происходит накопление упругой энергии и при определенной величине перенапряжения вновь происходит резкое, почти мгновенное образование новой шейки. Многократное повторение таких циклов дает картину прерывистого регулярного распада. (В тех случаях, когда скорость распада настолько велика, что развитие шейки успевает происходить в процессе деформации образца, возникает единая шейка, простирающаяся через весь образец). Почему образование каждой последующей шейки начинается в месте раздела изотропного и уже ориентированного участков образца с возникновения поперечного рельефного утолщения? Это объясняется тем, что место перехода изотропного образца в шейку оказывается ориентированным и, следовательно, более прочным чем изотропная часть образца, и чем уже растянутая, но более тонкая часть образца. Следовательно, образование каждой новой шейки начинается непосредственно за этим упрочненным участком в изотропной части образца. На большую прочность этих поперечных утолщений указывает и то, что они существуют до полного распада изотропной части образца на шейки и только непосредственно перед разрывом образца происходит их «разглаживание». На кинетическую природу явления указывает и то, что с увеличением скорости растяжения длина последовательно возникающих шеек

увеличивается. Действительно, большая величина перенапряжения задает и большую скорость образования шейки, что определяет большее количество переходящего в шейку изотропного материала. Кроме того, необходимо отметить, что для начала возникновения шейки в кристаллических полимерах требуется большее напряжение, чем для ее развития. Именно это и приводит к скачкообразному возникновению шейки с границей раздела. Поскольку структурные превращения в реальных кинетических условиях нашего опыта происходят не мгновенно, а несколько отставая от процесса деформации, в результате растяжения образца в нем периодически возникают пики перенапряжения, приводящие к многократному ступенчатому образованию шеек.

Из всего изложенного становится ясным, что происходящий на разных уровнях спад надмолекулярных структур также обусловлен релаксационными явлениями, происходящими в полимерных телах при наложении внешнего силового поля. Независимость явления возникновения регулярной системы шеек от размеров сферолитов показывает, что лимитирующим элементом структуры, определяющим скорость превращений, являются не сферолиты, а более мелкие структурные единицы.

Структурные превращения при больших деформациях одноосного растяжения ППО в присутствии крупных инородных включений, являющихся искусственными зародышами структурообразования, и роль их поверхности в упрочнении полимерного материала. Вторая часть работы посвящена изучению вопросов, связанных с влиянием инородной поверхности на надмолекулярные структуры полимера и влиянию этих структур на свойства кристаллических полимеров. Постановка этой задачи определяется тем, что введение искусственных зародышей структурообразования в кристаллизующиеся полимеры является новым и весьма перспективным способом регулирования надмолекулярной структуры и физико-механических свойств полимеров [5—9], а ППО чрезвычайно удобный объект для исследования структурных превращений в кристаллических полимерах. Для эффективного изучения поставленных вопросов важно было получить надмолекулярную структуру полимера на сравнительно большой поверхности инородных тел, вводимых в качестве искусственных зародышей структурообразования. С этой целью использовали крупные частицы жирорастворимого антрахинонового чисто-голубого красителя (последний вводили в раствор ППО в изопропиловом спирте). Применение этого структурообразователя позволило получать пленки, в которых на крупных нитевидных кристаллах (длиной $\sim 1000 \text{ мк}$) красителя возникали сферолитные ленты ППО (рис. 8, а).

В этих образцах кристаллы искусственного структурообразователя располагались хаотично и было замечено, что в зависимости от их расположения процессы деформации и разрушения образцов ППО происходили по-разному. Кристаллы, расположенные перпендикулярно к направлению растягивающей силы, часто способствовали образованию макродефектов, что приводило к быстрому разрушению образцов (рис. 8, б, в). Крупные кристаллы, расположенные параллельно или под небольшими углами к направлению действия растягивающей силы, не препятствовали развитию больших деформаций в образцах. Более того, если такие кристаллы оказывались на пути макродефекта, развивающегося по всей ширине образца, они его приостанавливали (рис. 8, г, д). В этих опытах было впервые замечено, что искусственные структурообразователи создают барьер, препятствующий развитию макродефекта в образце при его растяжении.

В связи с обнаруженным существенно новым эффектом «барьерного действия» крупных инородных включений были проведены поисковые исследования на модельных образцах ППО, которые имели искусственно сделанный макродефект — надрез и содержали волокно в качестве барьера

(рис. 9). Для приготовления модельных образцов в растворе ППО в бензole располагали выпрямленные, параллельно расположенные волокна. Затем из полученных пленок вырубали образцы таким образом, чтобы волокно проходило вдоль образца практически по его середине. Надрез составлял примерно 25% ширины рабочей части образца. Для того чтобы оценить роль природы поверхности волокон, применявшимся в качестве искусственных зародышей структурообразования, изучали волокна различного химического строения: полипропиленовое, тефлоновое и поликарбонитрильное. (Испытывали модельные образцы толщиной 30—50 мк при диаметре волокна 15—18 мк.)

При рассмотрении образцов в поляризованном свете было установлено, что полипропиленовое и тефлоновое волокна являются искусственными структурообразователями, и на их поверхности возникают хорошо сформированные сферолитные ленты ППО, а поликарбонитрильное волокно не инициирует процесс структурообразования на своей поверхности (рис. 10, а — в).

Изучение деформаций растяжения модельных образцов показало, что в тех опытах, когда волокна являлись искусственными зародышами структурообразования, проникновение надреза в глубь образца приостанавливалось, т. е. полностью подтверждался эффект «барьерного» действия. Локализация и фактическая ликвидация очага разрушения приводили к возможности реализации в образцах больших деформаций, составлявших более 200 %.

На микрофотографиях видно (рис. 11, а — д), что по мере растяжения образца надрез принимает вид сильно расширяющегося конуса с закругленной вершиной, которая постепенно внедряется в глубь образца, а затем очаг разрушения ликвидируется, и дальнейшее растяжение приводит к деформации по обычному механизму, т. е. такому, если бы растягивался образец ППО, не имеющий наружных дефектов (рис. 11, г, д). В опытах с образцами, содержащими поликарбонитрильное волокно, не являющееся искусственным зародышем структурообразования, по мере растяжения образца надрез беспрепятственно проникал на всю его ширину, и характер разрушения качественно ничем не отличался от наблюдавшегося при растяжении надрезанного образца ППО, не содержащего волокна (см. рис. 12, а — в и 13, а — в).

Таким образом, были обнаружены две группы явлений: первая — когда инородное тело, поверхность которого является искусственным зародышем структурообразования, обладает «барьерным» действием, т. е. препятствует разрушению образцов по макродефекту, создавая тем самым возможность реализации больших деформаций, и вторая — когда инородное тело, не являющееся зародышем структурообразования, не препятствует существенно прорастанию макродефекта в образце.

Анализ экспериментальных данных показал, что в ходе растяжения модельных образцов неизбежно происходит разрыв волокон (рис. 11, д и 12, в). Это обусловлено тем, что ориентированные волокна не способны к большим деформациям. Если волокно не является структурообразователем, его адгезия к полимеру относительно мала и такие волокна при растяжении образца разрушаются и отслаиваются от полимера. Поэтому само такое волокно не является барьером, препятствующим проникновению надреза. С другой стороны, в первоначальных опытах с образцами ППО, содержащими крупные длинные кристаллы красителя, являющиеся зародышами структурообразования, было замечено, что кристаллы, расположенные в направлении действия растягивающей силы, распадаются на кусочки и не

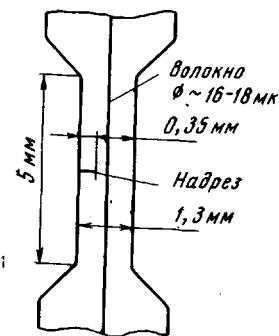


Рис. 9. Схематическое изображение модельного образца ППО

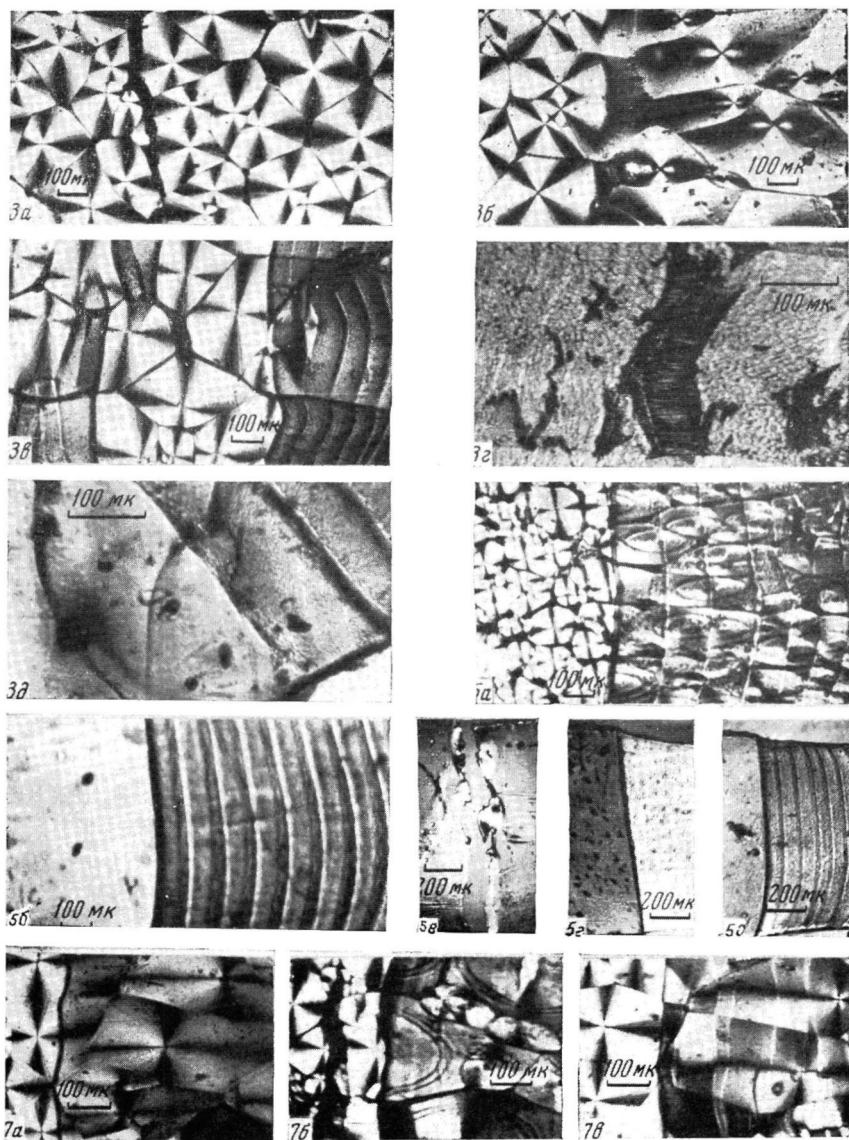


Рис. 3. Микрофотографии деформированных крупносферолитных образцов ППО:

a — *г* — разрушения надмолекулярных образований в образцах ППО при их растяжении со скоростью 1 мм/мин в интервале температур от -110 до 50° ; *ð* — рельефные границы между шейками в отраженном виде

Рис. 5. Микрофотографии деформированных мелкосферолитных образцов ППО:

а, *б* — разрушение надмолекулярных образований в образцах ППО с различными размерами сферолитов; *в* — *ð* — разрушение образцов ППО, обладающих практически неразличимой в оптическом микроскопе структурой, при их растяжении со скоростью 1 мм/мин в интервале температур от -110 до 55°

Рис. 7. Микрофотографии деформированных с различными скоростями при температуре 20° крупносферолитных образцов ПОП:

а — 300, *б* — 30 и *в* — 3 мм/мин

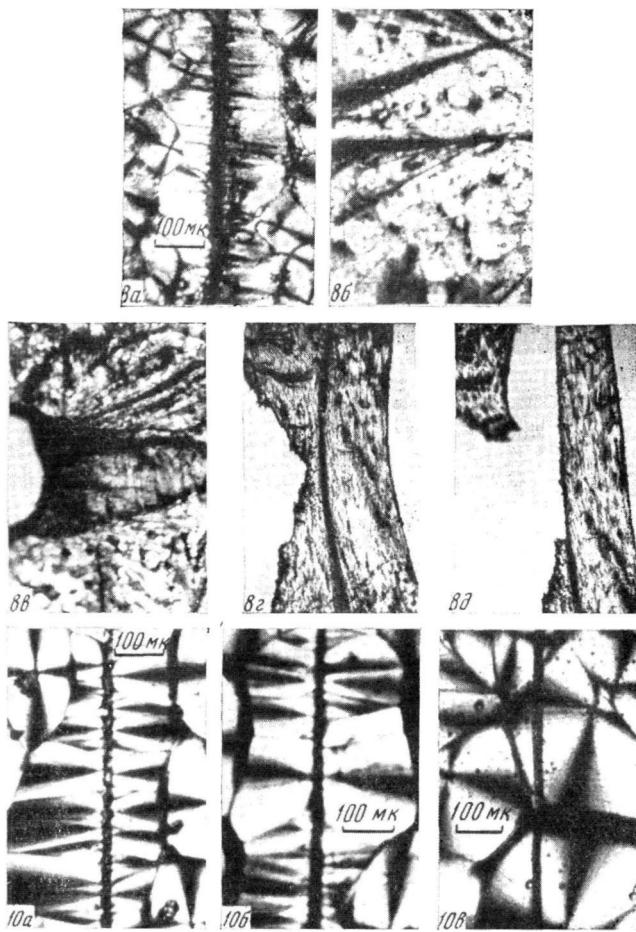


Рис. 8. Микрофотографии образцов ППО с введенным искусственным структурообразователем (антрахиноновым красителем):

a — сферолитная лента ППО, возникшая на крупном нитевидном кристалле красителя; *б—в* — образование макродефекта по кристаллу, расположенному перпендикулярно направлению действия растягивающей силы; *г и д* — исчезновение развивающегося в образце макродефекта, благодаря кристаллу, расположенному параллельно направлению действия растягивающей силы

Рис. 10. Микрофотография модельных образцов ППО, содержащих полипропиленовое (*а*), тефлоновое (*б*) и поликарилонитрильное (*в*) волокна

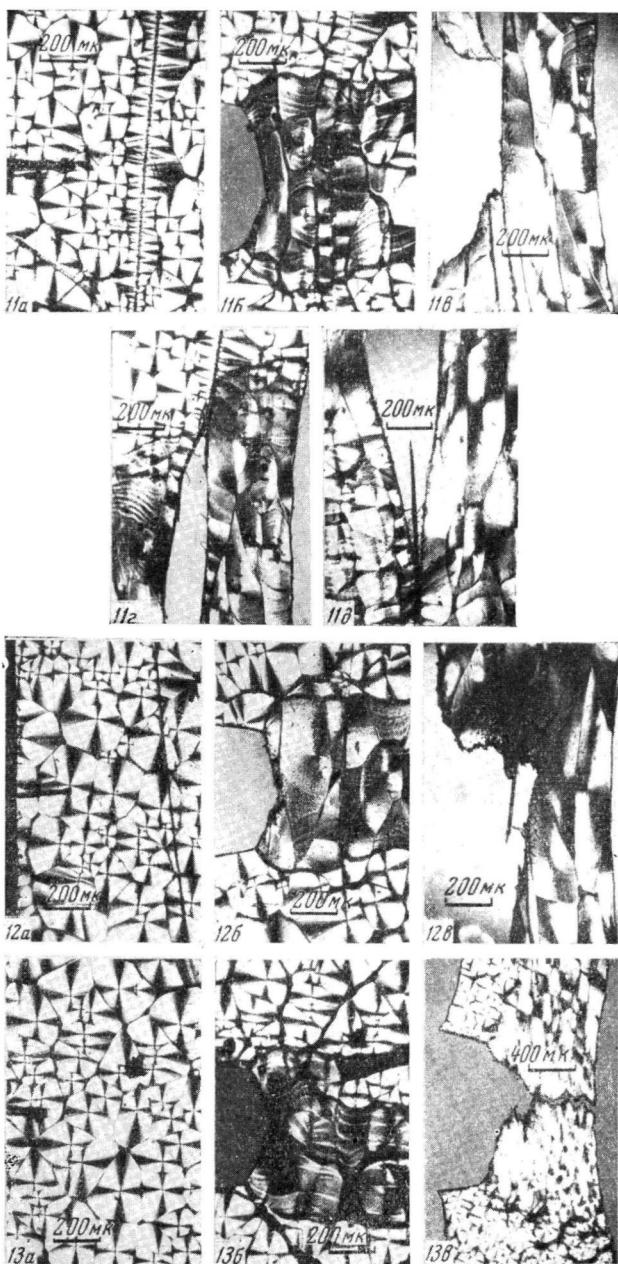


Рис. 11. Развитие надреза при растяжении модельного образца ППО со структурообразующим волокном

Рис. 12. Развитие надреза при растяжении модельного образца, содержащего волокно, не являющееся структурообразователем

Рис. 13. Развитие надреза при растяжении образца ППО, не содержащего волокна

отделяются от полимера, т. е. адгезия искусственного структурообразователя к полимеру была достаточно высока. При этом как для кристалла, так и для волокна наблюдался эффект барьера действия. Можно, по-видимому, с уверенностью утверждать, что само инородное тело при изученном соотношении размеров волокна и пленки не является барьером, существенно препятствующим проникновению надреза.

Чем же объясняется эффект барьера действия, имевший место в опытах, когда введенное в ППО инородное тело являлось искусственным зародышем структурообразования? Рассмотрим это явление несколько подробнее. На поверхности искусственного зародыша структурообразования возникает значительно большее количество центров кристаллизации (по сравнению с остальной частью образца), что приводит к агрегации своеобразных «сферолитов» в ленту, тесно примыкающую к поверхности структурообразователя. Область плотно агрегированных в ленту сферолитов, центры которых расположены на поверхности структурообразователя (кристалла или волокна), является наиболее упорядоченной вблизи поверхности структурообразователя, а ее периферийная часть менее упорядочена. При растяжении надрез проходит через внешнюю мало упорядоченную границу сферолитной ленты, доходя до ее середины, которой является искусственный структурообразователь. Однако само инородное тело, как было показано, не является препятствием для дальнейшего проникновения надреза, поскольку к этому моменту целостность искусственного зародыша структурообразования нарушается. Проникновение надреза далее оказывается невозможным потому, что он наталкивается на поверхность упорядоченной области сферолитной ленты, которая является внутренней кромкой неразрушившейся части образца.

Можно было предположить, что прекращение развития надреза обусловлено наличием в пленке инородного тела (волокна или кристалла), а также повышенной прочностью сферолитной ленты. Для проверки этого предположения были изготовлены образцы ППО без волокна, содержащие ленты сферолитного строения, полученные специальным приемом. Оказалось, что такие ленты не задерживают развития надреза. Таким образом, наличие структурной неоднородности в виде ленты из сферолитов недостаточно для ликвидации начавшегося разрушения. Из этого следует, что сферолитные ленты, получающиеся вследствие наличия структурообразователя, отличаются от образующихся без него лент из сферолитов, либо всей своей внутренней структурой, либо особенностью поверхности.

Поскольку сферолитные ленты имеют две существенно различные поверхности (внешнюю и внутреннюю, примыкающую к волокну), то на этом следует остановиться.

Как было уже показано, развитие надреза не останавливается при встрече с внешней менее упорядоченной поверхностью сферолитной ленты. Он легко проходит через нее и через внутреннюю более упорядоченную поверхность, выходя во внутренней полости сферолитной ленты. Прекращение дальнейшего развития надреза может быть обусловлено выходом его вершины в полость, занимаемую структурообразователем (волокном, или кристаллом). Однако в случае образцов с волокнами, не способными вызывать в образце структурообразование, но образующими в образце такие же полости вокруг себя, развитие надреза не прекращается. Это указывает на существенную роль именно структурообразующего действия волокна или

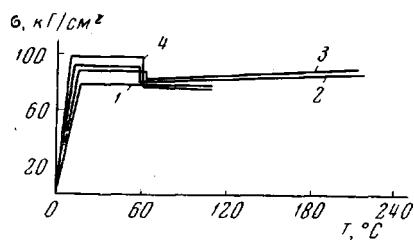


Рис. 14. Зависимость напряжения от деформации для образцов исходного ППО (1) и содержащего полипропиленовое (2), тефлоновое (3) и поликарилонитрильное (4) волокна

любого другого структурообразователя. Таким образом, сферолитная лента должна иметь не только повышенную прочность, но и особую структуру своей внутренней части и поверхности, примыкающей к волокну — структурообразователю. Неоднородное строение самой сферолитной ленты проявляется в том, что она легко разрушается, когда острое надреза раздирает ее с внешней стороны, в то время как при действии остряя надреза с ее внутренней поверхности (из полости, в которой находятся обрывки волокна) она успешно сопротивляется разрушению и останавливает развитие надреза.

Эффект «структурного барьера» наглядно иллюстрирует кривые растяжения (рис. 14): деформируемость образцов с полипропиленовым и тефлоновыми волокнами, которые являлись искусственными зародышами структурообразования, более чем в два раза выше деформируемости образцов без волокна, а также содержащих полиакрилонитрильное волокно. Скачкообразное снижение напряжения на кривых растяжения модельных образцов соответствует моменту разрыва волокна. Любопытно, что напряжение рекристаллизации оказалось наиболее высоким для образцов с полиакрилонитрильным волокном, не являющимся структурообразователем, но наиболее прочным из выбранных нами волокон для модельных образцов.

Из всего изложенного следует, что нами обнаружен эффект структурного барьера, проявляющийся в локализации и ликвидации развития макродефекта, по которому происходило разрушение образцов при их растяжении. Естественно, что эффект барьера действия, должен зависеть от соотношения скоростей деформации образца и прорастания макродефекта, а также от соотношения между толщиной пленки и размерами введенных частиц структурообразователя.

Выводы

1. На примере полиоксипропилена показано, что существенное изменение механических свойств кристаллических полимеров в зависимости от температуры обусловлено различным характером распада надмолекулярных структур, происходящего на разных уровнях в зависимости от температуры и скорости растяжения.

2. Обнаружено, что в определенном интервале температур и скоростей растяжения разрушение надмолекулярных структур происходит в результате последовательного ступенчатого возникновения регулярно образованных шеек. Этот тип распада надмолекулярных структур обуславливает комплекс свойств полимера, не наблюдаемый при других типах структурных превращений, и создает дополнительные возможности регулирования механических свойств полимерных материалов.

3. Опыты с малыми скоростями растяжения позволили глубже развить представления о механизме образования шейки, так как наглядно показали существование двух протекающих с разными скоростями процессов: процесса растяжения образца с заданной скоростью перемещения зажимов и процесса структурных превращений, скорость которого определяется величиной перенапряжения, возникающего в образце, и структурой данного полимерного тела.

4. Разработан новый прием регулирования структур полимеров путем введения достаточно крупных структурообразователей различных размеров и формы, действие которых проявляется не во всем объеме тела, а в отдельных наиболее опасных местах, что обеспечивает полимерным телам устойчивость к активным разрушающим механическим воздействиям.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
15 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 27, 7, 1208, 1214, 1325, 1953.
 2. Т. И. Соголова, Диссертация, 1963.
 3. В. А. Кагрин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., 6, 1407, 1964.
 4. В. А. Кагрин, Т. И. Соголова, В. М. Рубштейн, Докл. АН СССР, 175, 1087, 1967.
 5. В. А. Кагрин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 156, 1156, 1964.
 6. В. А. Кагрин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт, Докл. АН СССР, 163, 1194, 1965.
 7. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.
 8. В. А. Кагрин, Т. И. Соголова, В. М. Рубштейн, Высокомолек. соед., 8, 645, 1966.
 9. Т. И. Соголова. Механика полимеров, 1966, 643.
-

STRUCTURAL TRANSITIONS IN POLYOXYPROPYLENE

V. A. Kargin, T. I. Sogolova, V. M. Rubshtein

Summary

As shown on example of polyoxypropylene variation of behavior of crystalline polymers in wide temperature interval is owing to degradation of supermolecular structures on different levels in dependence on temperature and elongation rate. Rupture of polymer may proceed as the result of successive shear with rising of «necks» and is accompanied by appearance of novel mechanical behavior of the polymer. Structuration in polymer in presence of foreign bodies acting as artificial nucleating agents provides creation of supermolecular structure preserving the samples from rupture under conditions of developing of macro-defect.
