

УДК 678.742:539.37/38

**АНАЛИЗ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА**

Г. П. Андрианова, Нгуен Винь-Чий, В. А. Каргин

В работе [1] было впервые обнаружено, а в работе [2] детально исследовано явление низкотемпературной деформации кристаллического полипропилена, которое состоит в том, что при определенной организации надмолекулярной структуры становятся возможными большие обратимые деформации при растяжении пленок в области температур, простирающихся, по крайней мере, до температуры кипения азота (-196°). Поскольку низкотемпературные деформации полипропилена происходят существенно ниже его температуры стеклования (за которую можно принять температуру -10 — -15°), то в работе [2] возможность больших деформаций была связана со скольжением структурных блоков при отсутствии конформационных превращений цепей. Последнее определяется невозможностью сохранения гибкости цепи до температур, лежащих на 100 — 150° ниже температуры стеклования.

Для выяснения механизмов, лежащих в основе способности полимеров к низкотемпературным деформациям, важно изучение температурной зависимости напряжений σ , отвечающих различным стадиям деформирования и, в частности, моменту образования шейки. Такая постановка вопроса связана с тем, что анализ температурной зависимости напряжений позволяет оценить роль энергетических и энтропийных эффектов при деформировании. Этот подход позволяет в общей форме указать, какие структурные механизмы ответственны за развитие больших обратимых деформаций. Так, хорошо известным фактом является установление энтропийного характера высокоэластичности каучуков, что позволило доказать связь высокоэластических деформаций с конформационными превращениями полимерных цепей.

Ниже аналогичный подход применяется к анализу напряжений при низкотемпературных деформациях полипропилена. Целью этого анализа является выяснение относительной роли энергетических и энтропийных эффектов, что позволяет в общей качественной форме ответить на вопрос, связаны ли большие деформации, развивающиеся намного ниже температуры стеклования, с энтропийными эффектами конформационных превращений или энергетическими эффектами скольжения структурных блоков.

В соответствии с этой программой были проведены систематические измерения зависимости напряжения от деформации в области температур от -85 до -5° . Особое внимание обращалось на получение количественных хорошо воспроизводимых результатов. Опыты проводили на воздухе и в смеси ацетона с сухим льдом, что позволило дополнительно исследовать влияние термостатирующей среды, в которой проводили деформацию, на получаемые результаты. Используемая методика позволила также исследовать влияние температуры на характер релаксации напряжения ниже температуры стеклования.

Экспериментальная часть

Образцы. Опыты проводили на изотактическом полипропилене Моплен (фирма Монтекатини), на котором также выполняли работы [1, 2]. По стандартной методике, детально описанной ранее [1, 2], готовили большое количество пленок, из которых вырубали образцы. Все образцы отобранные для испытаний, содержали сферолиты, размеры которых лежат в пределах от 80 до 150 мк и по морфологии близки к типичному примеру, приведенному на рис. 1. Получающиеся структуры характеризуют как среднесферолитные с отчетливо выраженным фибрillярным строением. Эти структуры являются оптимальными в отношении способности к низкотемпературным деформациям. Из каждой пленки, приготавляемой по одной и той же методике, вырубали по 10—15 образцов, причем структуру каждого из них

контролировали микроскопически по размерам сферолитов и их морфологии. Для измерения деформационных характеристик образцы выбирали статистически из группы, содержащей образцы, вырубленные из различных пленок. Это преследовало цель исключить возможность систематического влияния режима подготовки образцов на характер деформационных кривых, измеряемых при различных температурах. При каждой температуре проводили не менее пяти (обычно до 10) измерений, причем воспроизводимость разрывного удлинения, которое является основной характеристикой деформируемости образцов при низких температурах, и соответствующих значений напряжений была во всех случаях не менее 90 %. При этом значения разрывного удлинения воспроизводились с той же точностью не менее, чем для 95 % образцов, приготавляемых по одной и той же принятой методике. Такую точность мы считали удовлетворительной, учитывая очень резкое влияние морфологии на низкотемпературные свойства полипропилена.

Методика измерений. Основной интерес для целей настоящей работы представляли результаты измерений напряжений при различных деформациях в равновесных условиях, отвечающих различным температурам. Предварительно исследованные образцы характеризовали по зависимости напряжения от деформации в условиях постоянной скорости растяжения. Экспериментально это осуществляли на

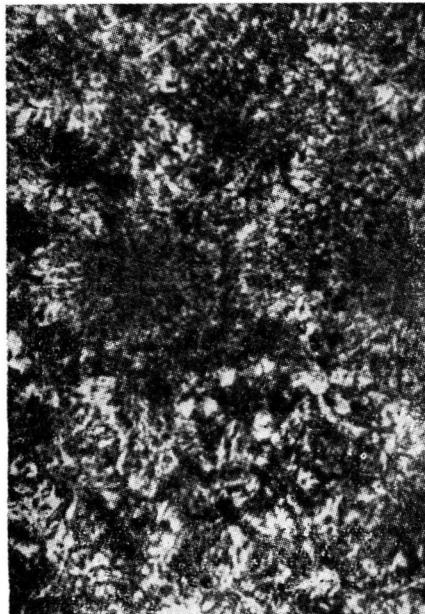


Рис. 1. Микрофотография наиболее типичной структуры пленок полипропилена, используемых для низкотемпературной деформации ($\times 150$)

динамометре типа Поляни при скорости движения перемещающегося зажима 0,43 или 4,35 мм/мин. Прибор был снабжен очень жестким динамометром (максимальная деформация не больше 0,05 мм), что позволило исключить влияние деформации измерительного элемента на результаты эксперимента. Терmostатирование осуществляли с помощью воздушной камеры, заданную температуру контролировали по длине образца и поддерживали во всех случаях с отклонениями, не превышающими $\pm 1^\circ$.

Равновесные условия реализовали по следующей методике. Образец растягивали до заданной деформации при наиболее высокой температуре опыта, обычно -5° . Затем давали напряжению отрелаксировать в течение нескольких часов, хотя, как показали измерения, напряжения достигают установившихся значений за 10—15 мин. и при дальнейшей выдержке никаких изменений напряжений не фиксируется. После этого температуру понижали ступенями, выдерживали на каждой ступени в течение 1—2 час. и фиксируемые таким образом установившиеся значения напряжений принимали за равновесные. После достижения минимальной температуры аналогичные измерения проводили при повышении температуры, а в отдельных случаях цикл охлаждение — нагревание повторяли вновь. Во всех описываемых ниже экспериментах равновесные значения напряжений, получаемые при охлаждении и нагревании образцов, отличались не более, чем на 3—5 %, что отвечает реальной точности наших экспериментов.

Проверку достижения равновесных значений напряжений при различных температурах производили по методу релаксации, когда заданная деформация создавалась при соответствующей температуре, затем деформирование прекращалось, а напряжения релаксировали при сохранении заданной деформации до постоянных значений, неизменных в течение нескольких (до 8) часов. Эти напряжения в преде-

лах точности измерений совпадали с определенными, как описано выше, равновесными значениями напряжений.

Все измерения по описанной методике проводили для двух случаев — на воздухе и в смеси ацетона с сухим льдом.

Результаты и их обсуждение

Типичные экспериментальные результаты представлены на рис. 2 в виде зависимости напряжения от деформации при растяжении на воздухе для опытов, проведенных при постоянной скорости растяжения (рис. 2, а) и построенных на основе результатов измерений равновесных напряжений (рис. 2, б). Данные рис. 2, б ограничены только областью малых деформаций. Первый из наборов кривых носит иллюстративный характер, в то время как второй набор кривых используется ниже для термодинамиче-

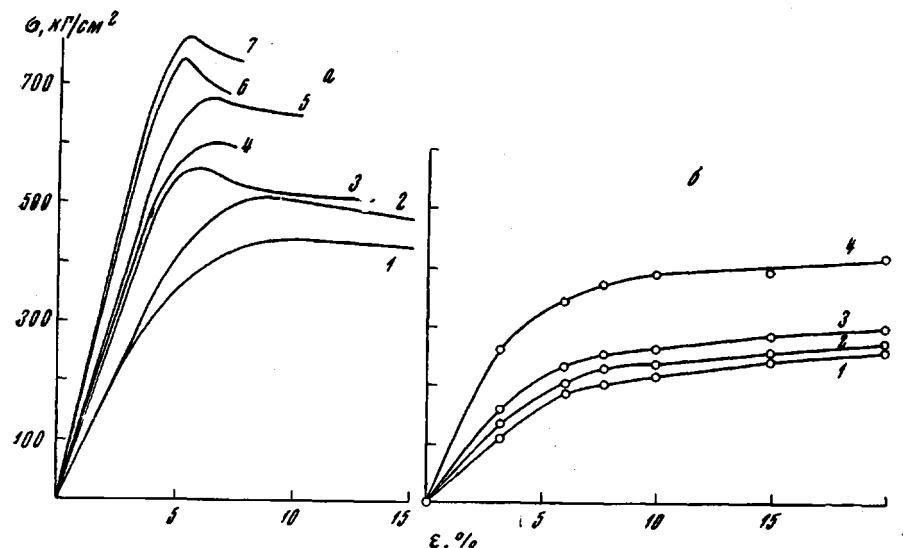


Рис. 2. Зависимость напряжения от деформации при растяжении полипропилена на воздухе с постоянной скоростью (а), полное напряжение и его равновесные значения (б)

Температура, °С: а: 1 — —5; 2 — —15; 3 — —25; 4 — —40; 5 — —50; 6 — —60; 7 — —70;
б: 1 — —5; 2 — —15; 3 — —25; 4 — —65

ского анализа. Этот анализ проводят, исходя из рассмотрения температурной зависимости напряжений для различных деформаций. Эти зависимости представлены на рис. 3 для опытов, проведенных на воздухе (рис. 3, а), и в смеси ацетона с сухим льдом (рис. 3, б). Термодинамический анализ проводится на основании обычных уравнений [3, 4], которые записываем в виде

$$\sigma = \sigma_u + \sigma_s, \quad (1)$$

где

$$\sigma_u = (\partial U / \partial l)_T, \quad (2)$$

$$\sigma_s = -T(\partial S / \partial l)_T = T(\partial \sigma / \partial T)_l. \quad (3)$$

Здесь σ_u и σ_s представляют собой соответственно энергетическую и энтропийную компоненты полного напряжения σ , поскольку величина σ_u определяется изменением внутренней энергии U с изменением длины образца l , а σ_s аналогичным образом определяется изменением энтропии S . Практический метод нахождения компонент полного напряжения состоит в расчете σ_s по уравнению (3), при использовании экспериментально определенных температурных зависимостей напряжения при условии постоянства относительной деформации образца. σ_u находили как разность $\sigma_u = \sigma - \sigma_s = \sigma - T(\partial \sigma / \partial T)_l$. Такого рода расчеты вполне обычны для

эластомеров [3—5], для которых было обнаружено, что σ_u составляет малую часть полного напряжения и $\sigma \approx \sigma_s$. Этому случаю отвечает линейное возрастание напряжения с повышением температуры. Аналогичный метод был применен в работах [6] для оценки термодинамики деформирования ориентированных волокон, для которых вклад энтропийной составляющей напряжения не превышает 40%, причем было найдено, что в некоторых случаях энтропийный член дает отрицательный вклад в полное напряжение. Совершенно аналогичным методом исследовалась термодина-

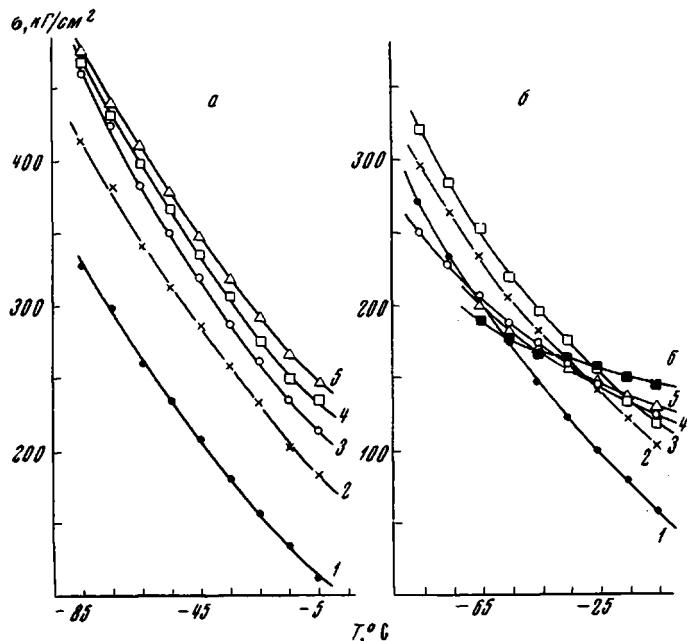


Рис. 3. Кривые зависимости равновесного напряжения от температуры, определенные при растяжении на воздухе (а) и в смеси ацетона с сухим льдом (б) при различных деформациях:
а: 1—3,25; 2—6; 3—10; 4—15; 5—20%; б: 1—1,25; 2—3,25; 3—8,4;
4—13; 5—20; 6—50%

тика высокоэластических деформаций полиуретанов [7], для которых вследствие подвижности структурной сетки физических связей и частичной кристаллизации изменение напряжения при деформации складывается как из энтропийных, так и из энергетических эффектов. И, наконец, в работе [8] при исследовании термодинамики высокоэластической деформации полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии были обнаружены различные по относительной величине и знаку соотношения между энтропийной и энергетической составляющей полного напряжения, что было связано с разрушением структуры полимера при деформировании. Таким образом, в настоящее время известны различные экспериментальные результаты, свидетельствующие о сложном соотношении между энтропийными и энергетическими эффектами при деформации полимеров; характер этих соотношений определяется, в первую очередь, тем, в каком физическом состоянии находится исследуемый материал.

Рассмотрим, исходя из изложенных соображений, результаты экспериментов, проведенных при растяжении полипропилена в области низких температур. Исходные экспериментальные данные представлены на рис. 3 в виде зависимости напряжения от температуры для различных относительных деформаций в области, предшествующей образованию шейки и отвечающей ее постепенному развитию.

При рассмотрении этого рисунка прежде всего обращает на себя внимание отрицательный наклон зависимости σ от температуры при всех исследованных деформациях; это сразу же показывает, что энтропийная составляющая напряжения отрицательна, т. е. изменение энтропии при деформировании приводит не к увеличению напряжений, как это имеет место для каучуков, а, напротив, способствует снижению напряжений. Конкретные результаты расчетов σ_s и σ_u представлены на рис. 4, из которого видно, что особенно большие энергетические эффекты имеют место при

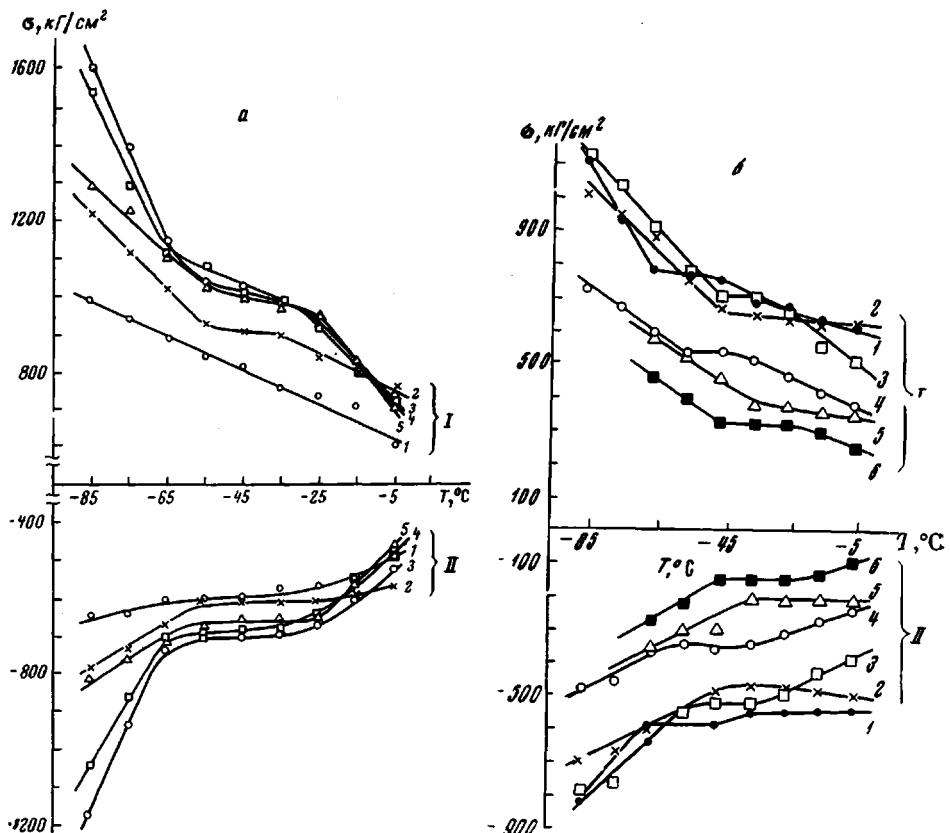


Рис. 4. Температурная зависимость энтропийной (σ_s — II) и энергетической (σ_u — I) составляющих равновесного напряжения при растяжении полипропилена в различных средах

a — на воздухе: 1 — 3,25; 2 — 6; 3 — 10; 4 — 15; 5 — 20%; 6 — в ацетоне: 1 — 1,25; 2 — 3,25; 3 — 8,4; 4 — 13; 5 — 20; 6 — 50%

низких температурах, а с повышением температуры величина σ_u существенно снижается. Эти результаты относятся к опытам, проведенным и на воздухе и в среде ацетона. Поэтому следует сразу же сказать, чтобы не возвращаться к этому в дальнейшем, что проведение эксперимента на растяжение в области низких температур в инертной жидкостной среде не меняет термодинамический характер деформирования и, следовательно, по всей вероятности, не изменяет механизма деформации.

В окончательном виде результаты расчета представлены на рис. 5, где приведены зависимости σ , σ_s и σ_u от относительного удлинения образцов. Эти данные наглядно показывают характер термодинамических эффектов, имеющих место при низкотемпературных деформациях.

На основании проведенных экспериментов, результаты которых представлены на рис. 3—5, мы считаем возможным сделать следующие выводы относительно термодинамических особенностей механизма больших низко-

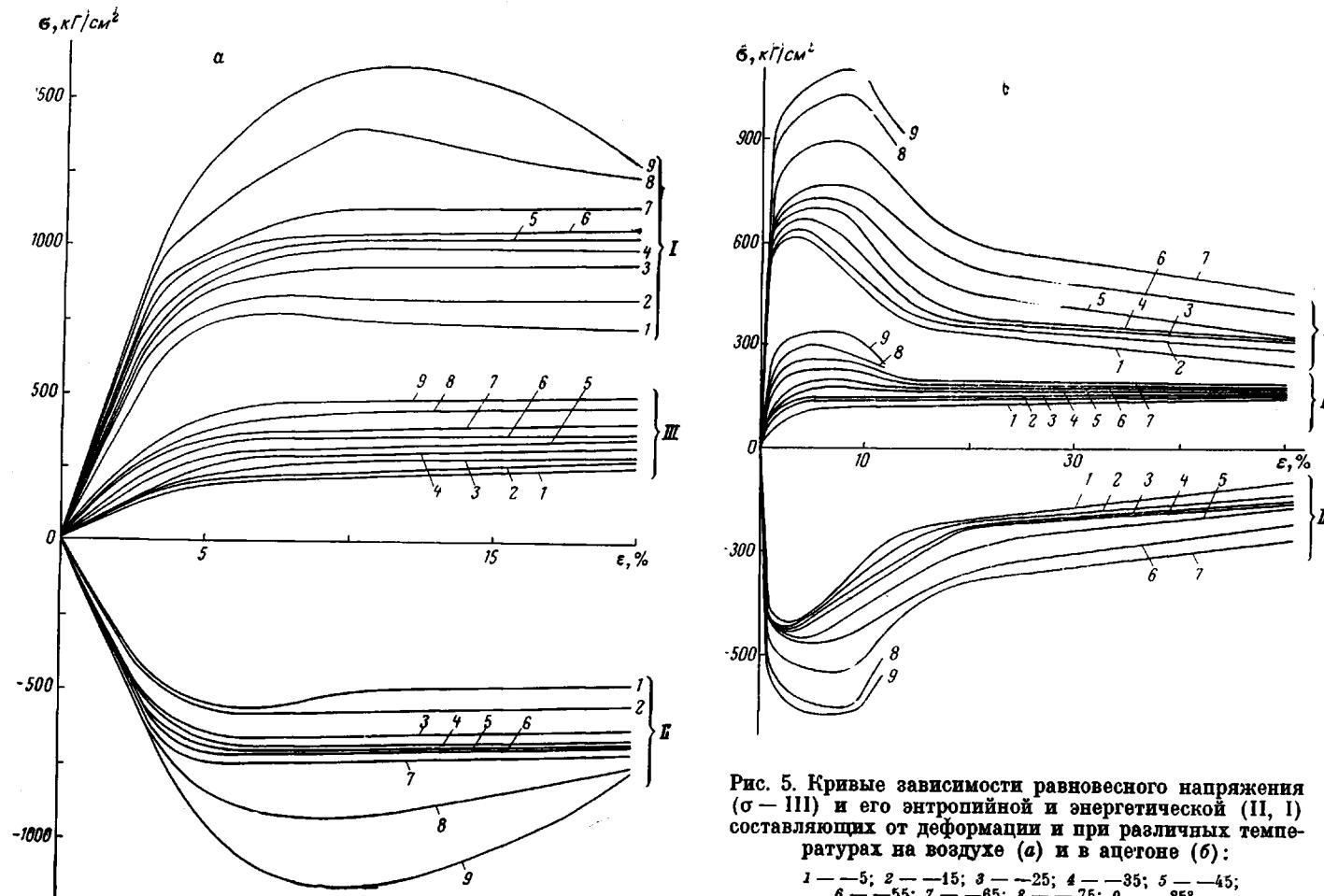


Рис. 5. Кривые зависимости равновесного напряжения (σ — III) и его энтропийной и энергетической (II, I) составляющих от деформации и при различных температурах на воздухе (а) и в ацетоне (б):

1 — -5; 2 — -15; 3 — -25; 4 — -35; 5 — -45;
6 — -55; 7 — -65; 8 — -75; 9 — -85°

температурных деформаций кристаллического полипропилена. Большие упругие деформации не связаны с конформационными превращениями макромолекул, поскольку изменение энтропии при деформации способствует снижению напряжений. Это означает, что рассматриваемые деформации приводят к переходу макромолекул в состояние, характеризующееся более богатым конформационным набором. Это было невозможно, если бы при растяжении происходило ориентирование макромолекул. Действительно, как показано в [2], ориентация при низкотемпературной деформации полностью исключена. Повышение энтропии системы при деформировании, возможно, связано с частичным разрушением высших надмолекулярных кристаллических структур, что приводит к повышению подвижности цепей. Поэтому энтропийные эффекты обусловливают отрицательный знак σ_s , что, согласно уравнению (3), соответствует увеличению энтропии при растяжении. Тогда, очевидно, что деформирование сопровождается оченьенным изменением внутренней энергии; действительно, это изменение таково, что $\sigma_u > \sigma$. В соответствии с уравнением (2) внутренняя энергия системы при деформации

весьма значительно возрастает. Соответствующие количественные оценки изменения внутренней энергии могут быть легко проведены по данным рис. 5 интегрированием приведенных кривых. Это, однако, не представляет интереса для целей настоящей работы. Возможный механизм возрастаания внутренней энергии при деформировании был предложен в работе [2], где возможность низкотемпературной деформации была связана со скольжением структурных элементов с высвобождением свободной поверхности. Вне зависимости от правильности конкретного предложенного механизма повышения свободной энергии факт энергетического характера низкотемпературных высокоэластических деформаций полипропилена прямо доказывается приведенными выше экспериментальными данными.

Кратко остановимся на роли внешней среды, в частности используемого в настоящей работе ацетона с сухим льдом, в развитии низкотемпературных деформаций полипропилена. Выше уже отмечалось, что проведение деформирования в указанной жидкости не изменяет термодинамических особенностей и механизма деформаций. Однако из рис. 3 хорошо видно, что в присутствии ацетона снижаются абсолютные значения равновесных напряжений.

Аналогичный эффект может быть прослежен по температурной зависимости напряжения, отвечающего переходу материала в шейку* (эти напряжения в отличие от рассматривавшихся выше не являются равновесными) для образцов, растягиваемых на воздухе и в ацетоне (рис. 6). Очевидно, что смесь ацетона с сухим льдом облегчает развитие деформации. Близкий по характеру эффект облегчения деформирования полимерных стекол в среде CO_2 наблюдал Лазуркин [9]. Однако в наших опытах, в отличие от описанных в [9], существование внешней среды не приводило к изменению механизма деформации. В работе [9] было показано, что

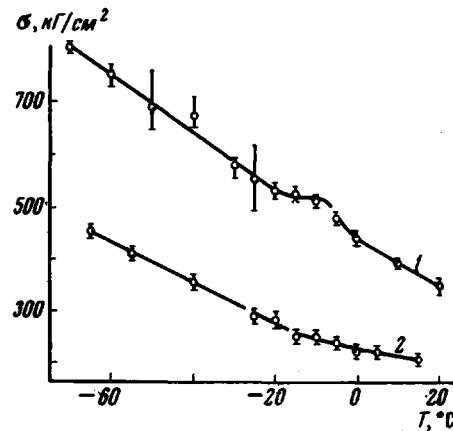


Рис. 6. Зависимость напряжения рекристаллизации от температуры для полипропилена при растяжении со скоростью 4,35 мм/мин в различных средах: 1 — на воздухе, 2 — в ацетоне

* Здесь заметим, что изменение хода температурной зависимости напряжений связано с приближением к температуре стеклования.

молекулы CO_2 могут проникать в трещины, образующиеся при деформировании. В нашем случае возможна аналогичная адсорбция молекул внешней среды на поверхности структурных элементов. Это облегчает их скольжение, приводящее к образованию новых свободных поверхностей.

Таким образом, представленные выше экспериментальные факты свидетельствуют в пользу энергетических концепций больших низкотемпературных деформаций полипропилена.

В заключение настоящей работы отметим, что изложенные выше результаты, равно как и экспериментальные данные, приводимые в цитировавшихся выше работах, показывают, что высокоэластичность полимеров в зависимости от их физического состояния может быть связана с различными структурными механизмами и вследствие этого приводит к различным термодинамическим эффектам. Поэтому классический энтропийный с незначительными энергетическими поправками механизм представляет собой лишь частный случай в ряду возможных механизмов развития больших упругих деформаций в полимерах, ибо в зависимости от структуры исходного материала развитие последних может происходить различными способами.

Выводы

1. Проведен термодинамический анализ больших упругих деформаций полипропилена в области температур, лежащих существенно ниже температуры стеклования полимера, для опытов, проводившихся при растяжении на воздухе и в смеси ацетона с сухим льдом.

2. Показано, что большие упругие низкотемпературные деформации полипропилена носят энергетический характер. Энтропия при деформировании увеличивается, что дает отрицательный вклад в измеряемое напряжение. Поэтому равновесные напряжения, отвечающие постоянной относительной деформации, убывают с ростом температуры.

3. Обсуждены возможные механизмы, обусловливающие наблюдающиеся особенности больших упругих деформаций полипропилена ниже температуры стеклования.

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

Поступила в редакцию
4 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Кардаш, Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 1670, 1965.
2. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., А9, 267, 1967.
3. Л. Трелор, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
4. Ф. Болдуин, Дж. Айвори, Р. Антони, Сб. Проблемы современной физики, 1956, № 12, 7.
5. Г. М. Бартенев, Коллоидн. ж., 13, 233, 1951.
6. Ю. М. Малинский, В. В. Гузев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1120, 1964; 7, 634, 1965; 8, 347, 1966.
7. Ю. С. Липатов, О. В. Середа, Л. М. Сергеева, Ю. Ю. Керча, Н. Н. Апухтина, Л. В. Можухина, Высокомолек. соед., А11, 682, 1969.
8. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, А. И. Леонов, В. Ф. Шумский, Высокомолек. соед., А12, 682, 1970.
9. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954.

A STRESS ANALYSIS AT LOW TEMPERATURE DEFORMATION OF POLYPROPYLENE

G. P. Andrianova, Nguen Vin'Chit, V. A. Kargin

Summary

The investigation on temperature dependence of stress in course of stretching of crystalline polypropylene below its glass temperature showed that this process is connected with the increase of internal energy of the polymer. Change of enthalpy has the sign opposite to that of ideal elastomers. On rising the temperature the energy component of the stress is lowered. These results are thought to be the consequence of partial destroying of crystalline structures and energetic nature of their deformation mechanism.