ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XIV 1972 № 7

УДК 539.3 : 678.742

ОБРАТИМОЕ ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА ПРИ БОЛЬШИХ ДЕФОРМАЦИЯХ И ОТДЫХЕ

Г. П. Андрианова, Нгуен Винь-Чий

Изучение механических свойств полимерных систем может проводиться двумя методами — в линейной области механического поведения, когда прилагаемое напряжение мало, не изменяет структуру материала и отклик полимера на внешнее воздействие обусловлен его собственной структурой; и в нелинейной области, когда напряжения велики и под их воздействием структура материала изменяется (разрушается) и отклик полимера обусловлен глубиной разрушения структуры и характеризует ее способность противостоять внешним воздействиям. Исследование механических свойств полимера в исходном состоянии проводится методами, вытекающими из линейной теории вязкоупругости, и результаты измерения релаксационного спектра оказываются полной характеристикой свойств материала. Между тем, интенсивные воздействия на полимер, разрушающие его исходную структуру, приводят к целому комплексу новых механических явлений, важных для понимания общих закономерностей проявления свойств материала и их соотношения с внутренней структурой материала. Из таких нелинейных эффектов, специфичных для твердых (в частности для кристаллических) полимеров, следует, прежде всего, указать на образование «шейки», явлении, исследовавшемся в большом числе работ. Другой очень своеобразной особенностью механических свойств кристаллических полимеров, наблюдаемой при больших деформациях, является комплекс тиксотропных эффектов, впервые описанных в работе [1].

Под «тиксотропией» понимают явление обратимого изменения механических свойств при последовательных деформациях и отдыхе материала, связанное с обратимым изменением его структуры.

Эффект тиксотропии многократно исследовался при изучении механических свойств дисперсных систем [2], ибо приложенное напряжение вызывает разрушение их коагуляционно-конденсационной структуры с соответствующим снижением прочности материала. При отдыхе системы происходит постепенное восстановление исходной структуры с соответствующим ее упрочнением. Аналогичные тиксотропные эффекты наблюдали и в расплавах полимеров, где они связывались с разрушением структурной сетки или надмолекулярных структур [3]. Тиксотропия механических свойств рассматривалась также для наполненных эластомеров, когда под действием вибраций с большими амплитудами [4] или больших деформаций [5] обратимо снижалась жесткость полимера.

По-видимому, наиболее обширного круга тиксотропных явлений следовало бы ожидать при деформации кристаллических полимеров, ибо в этом случае наиболее развито структурообразование и возможно осуществление деформаций путем перемещений и структурных превращений на разных уровнях надмолекулярной организации [6]. Действительно, в некоторых работах [7] отмечалось, что последовательные деформации приводят к размягчению кристаллических полимеров, подобно эффекту Маллинса в эластомерах, а в нашей работе [1] было обнаружено, что изменения механических свойств кристаллизующихся полимеров при последовательных деформациях и отдыхе носят обратимый характер.

Цель настоящей работы — систематическое исследование этого эффекта при деформировании изотактического полипропилена (ПП) в широкой области температур и, в частности, оценка скорости тиксотропного восстановления при деформировании, проводившемся при разных температурах. Такая постановка исследования связана с обнаруженным в работе [6] изменением механизма больших деформаций изотактического ПП при переходе от области низких температур (ниже температуры стеклования T_c, лежащей вблизи — 10°) к высоким температурам. При этом результаты ранних оптических и механических исследований свидетельствовали в пользу представления о надмолекулярном механизме низкотемпературных деформаций, способствовавшем сохранению возможности создания больших деформаций вплоть до —200°.

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования были проведены на образцах изотактического ПП марки «Моплен», приготовляемых в виде закристаллизованных пленок со сферолитами размером 80—150 *мк* по методике, описанной в [6], и, согласно ранним исследованиям, способным к деформированию до 50—150% при температурах, доходящих до —200°. Все опыты по растяжению проводили при скорости деформации 0,43 *мм/мин* на динамометре типа Польяни. Каждый опыт повторяли не менее, чем на 10 образцах. Ошибка при измерении напряжений на «свежих» образцах не превышала ±5% от средних значений. Для устранения случайных эффектов образцы перед растяжением отжигали при 165° в течение не менее 5 час.

Эксперименты проводили по следующей методике. Исходный образец растягивали до 50% при различных температурах, затем предоставляли образцу возможность восстановить свои размеры, что легко достигается, так как созданная деформация является упругой. Если температура растяжения лежит ниже T_c ПП, то для полного восстановления размеров образца его необходимо нагреть выше T_c. Реально полное восстановление размеров образца завершается за 1—2 мин. После этого либо сразу же растягивали образец, либо предоставляли ему возможность «отдыхать» при различных температурах в течение разного времени и лишь после этого вновь растягивали, измеряя во всех случаях зависимость условных (отнесенных к исходному сечению) напряжений σ от относительной деформации ε. Сравнение деформационных кривых σ(ε), полученных при различных условиях и являющихся отражением тиксотропных эффектов, наблюдаемых при деформации кристаллических полимеров, составляет содержание настоящей работы.

Результаты и их обсуждение

При растяжении происходит частичное разрушение (изменение) исходной структуры ПП. Прямым доказательством этого является невоспроизводимость (или неполная воспроизводимость) деформационной кривой — зависимости σ(ε). Это хорошо видно из рис. 1, на котором показана зависимость σ(ε) ПП, полученная при —50° (кривая *1*), т. е. существенно ниже T_c полимера, и зависимость σ(ε), полученная после быстрого восстановления формы образца при его повторном растяжении при —50° (кривая *2*). Таким образом зависимость σ(ε), полученная при повторном растяжении образца, оказывается существенно иной, чем при первом растяжении. Тот

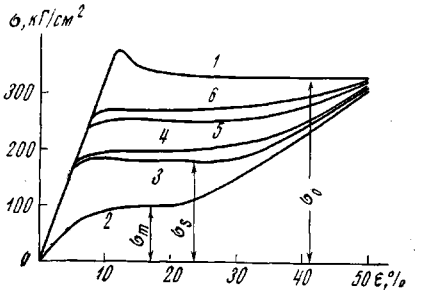

Рис. 1

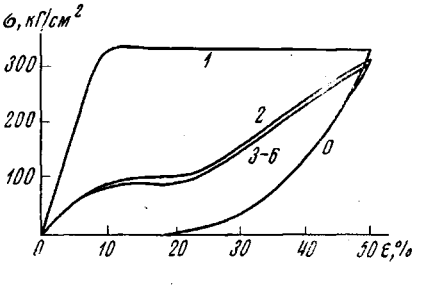

Рис. 2

Рис. 1. Зависимости условного напряжения σ от относительной деформации ε при повторных растяжениях пленок ПП при —50° после отжига в течение различных интервалов времени при 25° для первичного (*1*) и повторного растяжения после упругого восстановления без отжига (*2*); отжига в течение 15 (*3*), 30 мин. (*4*) и 4 (*5*) и 18 (*6*) час.

Рис. 2. Гистерезис механических свойств ПП при первом (*1*), втором (*2*) и последующих (*3—6*) растяжениях образца и упругом восстановлении (*0*) при —50°

факт, что в рассматриваемом случае имеет место действительно тиксотропное изменение свойств материала, подтверждается последовательными измерениями деформационной кривой после отжига образца при комнатной температуре в течение различного времени. Повторение циклов растяжение — восстановление в этом случае приводит к серии кривых *3—6*, показанных на рис. 1, причем всегда может быть выбрана столь большая продолжительность отжига при выбранной температуре, которая приводит к полному восстановлению исходных свойств материала, и, следовательно, по-

видимому, к полному восстановлению его структуры, разрушенной предшествовавшим деформированием.

Осуществление цикла растяжение — восстановление образца приводит к типичной гистерезисной кривой (рис. 2), которая возвращается в начало координат лишь после нагревания образца выше T_c полимера. Повторный цикл растяжение — упругое восстановление приводит к изменению возрастающей ветви гистерезисной кривой. Но существенно, что последующие повторения этого цикла вплоть до шестого практически не приводят к дальнейшим изменениям механических свойств системы. Ниспадающие ветви гистерезисных кривых совпадают для первого и последующих растяжений. Таким образом, уже первое растяжение приводит к таким структурным изменениям в образце, которые не углубляются при его последующих нагружениях до деформаций порядка 50%. Явление здесь развивается аналогично изменению механических свойств саженаполненных вулканизатов [5] при их последовательных нагружениях, когда нагружение приводит к тиксотропному разрушению сажевой структуры (а возможно, и надмолекулярной структуры вулканизата), известному под названием эффекта Маллинса.

Согласно экспериментальным данным работы [6], проверенным для образцов, использованных в настоящей работе, упругое восстановление в описанных условиях приводит к полному восстановлению исходной надмолекулярной структуры полимера, судя по данным оптической микроскопии. При этом не меняется и структура кристаллов, поскольку большие низкотемпературные деформации происходят так, что не затрагивают кристаллической решетки. Но деформирование тем не менее затрагивает структуру материала, и соответствующие изменения структуры не исчезают при упругом восстановлении, что наглядно подтверждается изменением механических свойств полимера.

Естественным объяснением этого эффекта является предположение о том, что при низкотемпературной деформации происходит разрушение межструктурных связей, которые не обнаруживаются оптическими методами. Это объяснение подводит к подтверждению ранее высказанного механизма низкотемпературной деформации кристаллических полимеров как относительного движения сравнительно крупных структурных блоков.

В этом отношении очень характерными оказываются результаты исследования температурной зависимости продолжительности отдыха t_0, необходимого для полного восстановления механических свойств ПП при 165°, если сравниваются образцы, деформированные до одинаковой степени растяжения (50%) при различных температурах. Соответствующие экспериментальные данные представлены на рис. 3. Очевидно, что характер температурной зависимости t_0 резко изменяется в области стеклования ПП, что является прямым следствием изменения в этой области механизма больших деформаций, как это было найдено в [6]. В области низких температур растяжение осуществляется по механизму относительного перемещения надмолекулярных структурных образований, и тиксотропному разрушению могут подвергаться только межструктурные области. При этом глубина разрушения невелика, и температура практически не влияет на этот процесс, ибо низкотемпературное растяжение не связано с активационным механизмом. Поэтому тиксотропное восстановление при отжиге происходит быстро, и его длительность не зависит от температуры, при которой проводилось деформирование.

Картина резко меняется в области T_c, когда появляется подвижность внутриструктурных элементов, в деформационный процесс вовлекается весь объем материала, и глубина структурных превращений в целом резко возрастает. Это приводит к росту t_0 более, чем на порядок. Дальнейшее повышение температуры, при которой происходит растяжение, приводит к постепенному уменьшению t_0, что, очевидно, обусловлено уменьшением глубины тиксотропного разрушения по мере роста температуры; последнее

связано с возрастающей подвижностью структурных элементов, вследствие чего тиксотропное восстановление и формирование новой структуры материала частично успевает произойти еще в ходе растяжения, и поэтому полная глубина структурных превращений снижается. Таким образом, чрезвычайно резкий рост t_0 вблизи T_c свидетельствует об изменении механизма больших деформаций в соответствующей области температур, а низкие значения t_0 для области температур, лежащих ниже T_0, свидетельствуют о том,

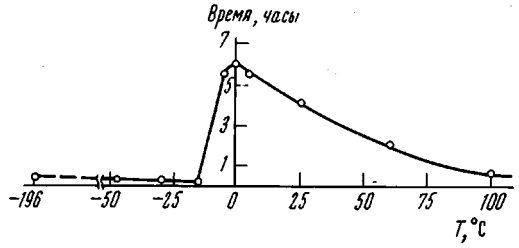

Рис. 3. Зависимость времени отжига, необходимого для полного восстановления механических свойств ПП при 165°, от температуры, при которой осуществлялось растяжение образцов

что при больших низкотемпературных деформациях вообще весьма слабо затрагивается структура полимера в целом, что хорошо коррелирует с представлением об осуществлении низкотемпературных деформаций путем перемещений относительно крупных структурных блоков, сохраняющих в процессе деформации свою целостность.

Описанное изменение механических свойств ПП носит характер типично тиксотропного явления. Очевидно, что скорость тиксотропного восстанов-

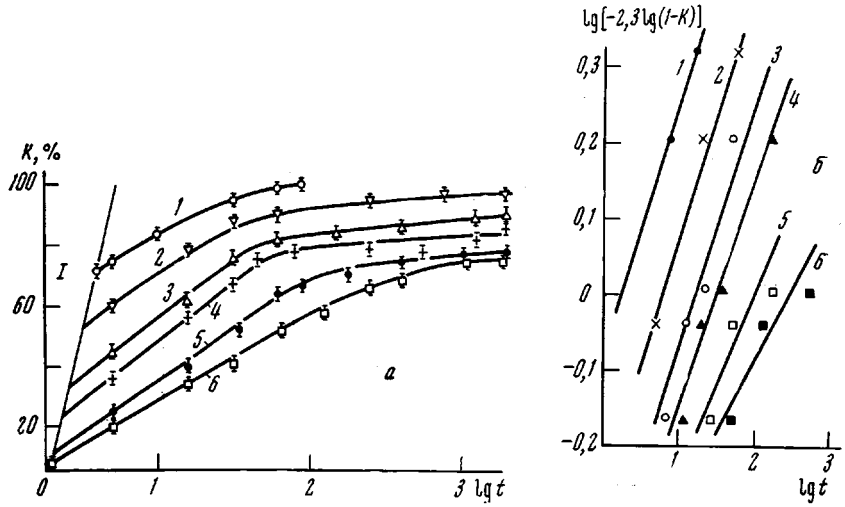

Рис. 4. Кинетика тиксотропного восстановления структуры (*а*) и обработка этих данных по уравнению Аврами — Колмогорова (*б*) при 165 (*1*), 135 (*2*), 105 (*3*), 80 (*4*), 55 (*5*) и 25° (*6*); *I* — время, соответствующее нагреванию образца до заданной температуры отжига

ления должна зависеть от температуры, поскольку от температуры зависит подвижность макромолекул и их агрегатов. Это подтверждается экспериментальными данными по кинетике тиксотропного восстановления механических свойств образцов, которым предоставляется возможность «отдыхать» в течение различного времени при различных температурах — от комнатной до 165°.

Для количественной определенности выберем характерные точки на деформационных кривых $\sigma(\varepsilon)$, по которым будем судить о кинетике тиксотропного восстановления. Такой характерной точкой является величина напряжения σ_s (рис. 1), отвечающая области плато на деформационной кривой, ибо эта характеристика деформационной кривой измеряется наиболее

однозначно. Тогда введем следующие обозначения. Пусть σ_0 — значение σ_s на зависимости $\sigma(\varepsilon)$, измеренной при первичном растяжении образца, а σ_m значение σ_s, полученное на образце, подвергнутом усадке, но без восстановления (значения σ_0 и σ_m показаны на рис. 1). Конечно, восстановление размеров невозможно без параллельно протекающего, хотя, возможно, и незначительного структурного восстановления, но этим эффектом будем пренебрегать, полагая, что изменению σ_s от σ_0 до σ_m отвечает полное, возможное при выбранных условиях растяжения, разрушение структуры материала, а возрастанию σ_s от σ_m до σ_0 при отжиге полимера при различных температурах отвечает 100%-ное восстановление структуры полимера. За меру тиксотропного восстановления в этом случае следует принять величину отношения $K = \frac{\sigma_s - \sigma_m}{\sigma_0 - \sigma_m} \cdot 100\%$.

Типичная серия кинетических кривых представлена на рис. 4, *а*. Эти данные относятся к деформациям, осуществляемым при —50°. Кинетические кривые — зависимости K от t при различных температурах (в полулогарифмических координатах) соответствуют скорости восстановления структурных связей, обусловливающих деформационные свойства полимера в области низких температур.

Область *I* на этом рисунке соответствует времени, в течение которого происходит нагревание образца до заданной температуры отжига. В это время частично и неконтролируемо восстанавливается структура материала, поэтому моменту времени первого измерения для различных температур отжига отвечают различные значения параметра K.

Кинетические кривые тиксотропного восстановления структуры кристаллического ПП могут быть обработаны в соответствии с уравнением Аврами — Колмогорова, которому подчиняются многие кинетические процессы и, в частности, процессы структурообразования (например, кристаллизации). Полученные экспериментальные данные действительно могут быть описаны этим уравнением (рис. 4, *б*) при всех исследованных температурах. При этом значения показателя степени n в уравнении Аврами — Колмогорова по мере повышения температуры отжига от 25 до 165° возрастают от 0,2 — до 0,424. Все эти значения не отвечают величинам, связанным с определенными геометрическими моделями кинетических процессов и, по-видимому, они не допускают какой-либо прямой физической трактовки. Поэтому использование уравнения Аврами — Колмогорова для описания полученных кинетических зависимостей $K(t)$ носит здесь формальный характер.

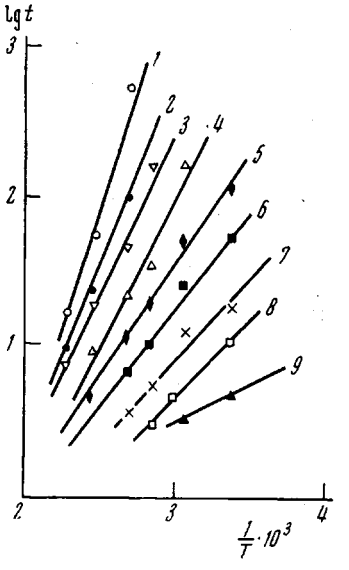

Рис. 5. Температурные зависимости продолжительности отжига, отвечающего различным степеням тиксотропного восстановления:
1 — 90; *2* — 84; *3* — 80; *4* — 70; *5* — 60; *6* — 50; *7* — 40; *8* — 30; *9* — 20%

Данные, представленные на рис. 4, позволяют оценить энергию активации E процесса восстановления межструктурных связей. Для этого сопоставим значения продолжительности отдыха, требуемого для достижения одних и тех же значений параметра K, при различных температурах. Тогда E найдем как $[d \ln t / d(1/T)]_{K=\text{const}}$ при различных значениях K (рис. 5). Значение E меняется в зависимости от K, возрастая от ~ 3 до > 15 *ккал/моль* при повышении K от 20 до $\sim 90\%$. Рост значений энергии активации, отвечающей разным значениям K, обусловлен тем, что различные структурные связи восстанавливаются с неодинаковой скоростью и

вероятности их восстановления различны: они тем меньше, чем ближе подходит структура материала к равновесному состоянию. Наблюдаемый порядок значений E свидетельствует о том, что определяющим процессом при тиксотропном восстановлении структуры является сегментальное движение коротких участков цепи, таких же, которые ответственны за элементарные акты вязкоупругой релаксации и вязкого течения полимеров. Это позволяет предполагать, что и межструктурные связи, разрушаемые в процессе низкотемпературной деформации, образованы такими сегментами. Возрастание E при увеличении значений K, т. е. на более глубоких стадиях восстановления структуры, может быть связано с тем, что это требует движения возрастающих (по длине) сегментов цепи.

Интересно отметить, что прямые наблюдения межструктурных связей, играющих доминирующую роль при деформации кристаллических полимеров, показывают, что они действительно образованы отрезками (сегментами) макромолекул различной длины [8].

Прямые микроскопические наблюдения показали [6], что во всех описанных операциях деформации и отжига не происходит видимых изменений основных структурных элементов материала — сферолитов (т. е. восстановление их размеров протекает существенно быстрее, чем обсуждаемые тиксотропные превращения). Это подтверждает отнесение описанных тиксотропных эффектов к восстановлению межструктурных связей, которые претерпели изменения при низкотемпературной деформации.

В заключение заметим, что обсуждавшиеся выше эффекты по своему физическому смыслу имеют много общего с хорошо известными явлениями, наблюдаемыми при деформировании и тиксотропном восстановлении в дисперсных системах. Это связано с гетерогенностью полимерного материала, которая наиболее резко проявляется именно в условиях низкотемпературной деформации, когда каждый структурный элемент ведет себя во многих отношениях независимо от остальных, вплоть до того, что переход в шейку происходит в пределах отдельных сферолитов [6]. Роль дисперсной фазы в этом случае играют кристаллические структурные блоки, сохраняющие свою целостность при деформировании. Но в отличие от дисперсных структур дисперсионной средой здесь является не маловязкая жидкость, а собственно полимерный материал, образующий межструктурные связи. Поэтому деформирование полимера, происходящее после разрушения структурных связей, имеет характер не течения, как в дисперсных системах с маловязкой дисперсионной средой, а осуществляется путем развития высокоэластических деформаций.

Можно полагать, что изложенные выше экспериментальные факты и высказанные соображения являются независимым подтверждением того, что большие упругие деформации в кристаллических полимерах могут развиваться на надмолекулярном уровне путем относительного перемещения крупных элементов структуры, и это действительно происходит в области низких температур, лежащих ниже T_c кристаллического полимера.

Выводы

1. Экспериментально исследован эффект тиксотропного изменения механических свойств кристаллического полипропилена при его больших деформациях в широкой области температур от —200 до 100°, наблюдаемый при последовательных растяжениях и отжиге полимера.

2. Показано, что глубина тиксотропного разрушения постоянна и мала при растяжении в области температур ниже температуры стеклования T_c полимера, резко возрастает вблизи T_c и постепенно убывает при дальнейшем возрастании температуры. Этот эффект связан с изменением механизма больших деформаций кристаллического полимера вблизи T_c.

3. Найдено, что энергия активации процесса тиксотропного восстановления структуры кристаллического полипропилена возрастает по мере уг-

лубления этого процесса, но во всех случаях остается ниже 15 *ккал/моль*.

4. Наблюдаемые экспериментальные факты обсуждены, исходя из представлений о возможных механизмах больших деформаций кристаллических полимеров, одним из которых является скольжение относительно крупных структурных блоков, если деформирование осуществляется в области температур, лежащих намного ниже T_c полимера.

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

Поступила в редакцию
25 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Андрианова, Нгуен Винь-Чий, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **188**, 425, 1970.
2. П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1284.
3. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Е. П. Плотникова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **154**, 1421, 1964.
4. А. Пейн, Усиление эластомеров, изд-во «Химия», 1968.
5. L. Mullins, Rubber Chem. and Technol., **42**, 339, 1969.
6. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., **А9**, 271, 1967.
7. R. G. Crystal, D. Hansen, J. Appl. Phys., **38**, 3103, 1967.
8. H. D. Keith, J. Jr. Padden, R. G. Vadimsky, J. Appl. Phys., **37**, 4027, 1966.

REVERSIBLE CHANGE IN THE MECHANICAL PROPERTIES OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE DURING LARGE DEFORMATIONS AND RECOVERY

G. P. Andrianova, Nguen Vin'-Chii

Summary

The thixotropic change in the mechanical properties of crystalline polypropylene during large deformations has been studied in a wide temperature range from —200 to 100°. The change is observed when polymer is subjected to successive stretching and annealing. It is shown that the degree of thixotropic breaking is constant and small in the case of stretching in the temperature range below the glass transition temperature (T_g) of polymer, increases sharply near T_g and gradually decreases with further temperature increase. This change is associated with the change in the mechanism of large deformations of crystalline polymer near T_g. It has been found that the activation energy of thixotropic recovery of the structure of crystalline polypropylene increases as this process advances, in all cases remaining however below 15 Kcal/mole. The experimental facts are discussed in the light of the concepts of possible mechanisms of large deformations of crystalline polymers, one of these being slipping of relatively large structural blocks if deformation takes place in the temperature range well below T_g of polymer.