

УДК 541.64:539(2+3)

**ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИ ОДНООСНОМ СЖАТИИ  
ПОЛИОЛЕФИНОВ**

*Покровский Е. М., Селихова В. И.,  
Константинопольская М. Б., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф.*

В статье рассмотрена осадка блочных цилиндрических образцов ПЭ и ПП при разных скоростях деформирования. Выявлено возникновение анизотропии механических свойств образцов, вырезанных в тангенциальном и радиальном направлениях из осаженного диска. Предложена схема, объясняющая значительное увеличение прочности в тангенциальном направлении. Рентгенографически и электронографически показано, что осажденные образцы представляют собой макроскопическую модель сферолита ПЭ с плоскостной текстурой.

Изучению изменения структуры кристаллических полимеров при одноосном сжатии посвящен ряд работ [1–5]. Однако в этих работах сжатию подвергали в основном пленки. В опытах по сжатию блочных полимеров [6, 7] изучение структуры не проводили. При рассмотрении воздействия на полимеры ударной нагрузки [8–12] структурные изменения, происходящие в образцах при ударе, детально не исследовали.

Опыты по одноосному сжатию блочных полимеров дают возможность определять температурно-скоростные режимы деформирования для процессов переработки полимеров в твердом состоянии (объемная штамповка, прессование и др.).

Целью данной работы явилось определение изменений структуры и прочностных свойств некоторых полиолефинов в условиях одноосного сжатия при различных скоростях деформирования, в том числе и при ударном воздействии.

Объектами исследования были следующие образцы: ПЭ высокой плотности (ПЭВП) марки 21006-075, ГОСТ 16338-70; ПП марки ОЗП, ТУ 6-05-1105-73; ПЭ низкой плотности (ПЭНП) марки 15303-003, ГОСТ 16337-70.

Применили образцы диаметром и высотой 20 мм, нарезанные из прутков, экструдированных из расплава на экструдере конструкции СКТБ Союзхимпласта. Благодаря особенностям технологии получения прутков в исходном состоянии они были полностью изотропны.

Деформирование образцов – осадку (сжатие плоскопараллельными плитами) – осуществляли на прессе и испытательной машине «Инстрон» со скоростями деформирования 8–200 мм/мин. Прочность образцов на разрыв при растяжении измеряли на этой же испытательной машине при комнатной температуре (скорость перемещения зажимов была 50 мм/мин). Для достижения больших скоростей деформации использовали деформирование с помощью порохового копра [13]. Скорость движения бойка, измеренная с помощью измерителя скорости ударов ИСУ-1 непосредственно перед ударом, была в пределах 14–18 м/сек. Образцы деформировали на 92–94%. В результате осадки получали диск диаметром примерно 62 мм и толщиной 1,2 мм. Схема опыта по осадке приведена на рис. 1, где показана исходная (а) и осажденная (б) заготовка; установка термопары и расположение зон затрудненной деформации (заштриховано) в процессе деформирования (пунктиром) (а); расположение кристаллитов в центральной и периферической частях осажденной заготовки и кристаллографических осей элементарной ячейки ПЭ в них (б). Из диска в тангенциальном и радиальном направлениях вырезали образцы для определения структуры и прочности.

Рентгенографическое исследование образцов проводили в плоскокассетной камере с использованием  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучения (на Ni-фильтре). Съемку осуществляли в трех взаимно перпендикулярных направлениях: первичный пучок перпендикулярен

плоскости диска, первичный пучок параллелен этой плоскости и перпендикулярен радиусу, первичный пучок параллелен плоскости диска и направлен вдоль радиуса. Определение большого периода проводили на малоугловой рентгеновской установке КРМ-4.

Рентгенограмма исходных образцов ПЭ показывает структуру ромбической модификации [1], характерную для ПЭ, полученного кристаллизацией из расплава или раствора, с изотропным расположением кристаллитов в образце. Электронно-микроскопический снимок реалики с низкотемпературного скола (рис. 2, а) свидетельствует о сферолитной структуре исходного образца. Известно, что сферолиты ПЭ состоят из радиально расположенных лучей, в которых молекулярные цепи находятся перпендикулярно их оси. Ось луча соответствует кристаллографическому направлению *b* [14, 15].

Вначале рассмотрим изменение структуры и прочности на разрыв образцов ПЭВП, осажденных под копром. Рентгенограмма одного из таких образцов представлена на рис. 3\*. Анализ рентгенограмм показывает, что образец после осадки обладает аксиально-плоскостной текстурой, причем вдоль радиуса диска расположена кристаллографическая ось *b*, перпендикулярно плоскости диска — ось *a*, а ось *c*, совпадающая с направлением макромолекул, — лежит в плоскости диска перпендикулярно радиусу, т. е. расположена тангенциаль но (рис. 1). В плоскости диска лежит кристаллографическая плоскость (100), которая наряду с плоскостью (110) является плоскостью плотнейшей молекулярной упаковки и плоскостью складывания макромолекул [16], т. е. плоскость (100) в ПЭ представляет собой плоскость скольжения, и деформация носит пластический характер. Следует отметить, что *c* — ориентация кристаллитов улучшается от центральной области диска к краю.

Так, в центре диска обнаруживается плоскостная текстура, в которой ось *a* перпендикулярна плоскости диска, а оси *b* и *c* расположены хаотически.

При ударном деформировании кратковременность воздействия нагрузки ( $2 \cdot 10^{-3}$  сек.) из-за низкой теплопроводности полимера приводит к адиабатическому выделению тепла в очаге деформации, что обусловливает снижение сопротивления деформированию и способствует протеканию пластической деформации. Вследствие этого возможно течение сферолитов как целого, с изменением их формы от сферической к сплющенному в направлении удара эллипсоиду с большой осью вдоль радиуса диска.

Поскольку сферолиты связаны между собой проходными цепями, при удалении от центра диска они деформируются в тангенциальном направ-

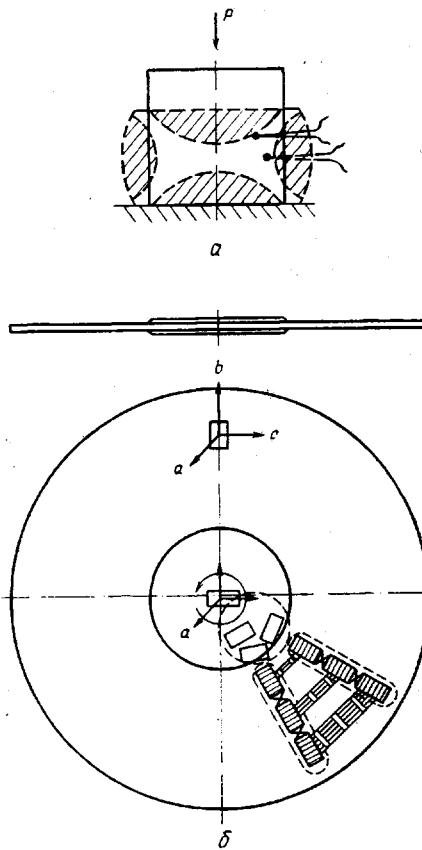


Рис. 1. Схема опыта по осадке: *а* — исходная заготовка, *б* — осажденная заготовка под пороховым копром. Пояснение в тексте

\* Рис. 3 на вклейке к стр. 1944.

лении. Именно в результате этой деформации кристаллиты образуют *c*-текстуру, ось которой расположена тангенциальна. Такая схема подтверждается электронно-микроскопическими снимками.

На рис. 2, б, в приведены типичные микрофотографии реплик со сколов в жидким азоте образцов ПЭВП, осажденных под копром. Рис. 2, б показывает снимок поверхности скола вдоль радиуса диска параллельно его плоскости. Направление скола указано стрелкой. Здесь отчетливо видны асимметричные образования, которые, по нашему мнению, являются сферолитами, сильно вытянутыми в направлении течения. На снимке поверхности, перпендикулярной радиусу (рис. 2, в), наблюдались две системы взаимно

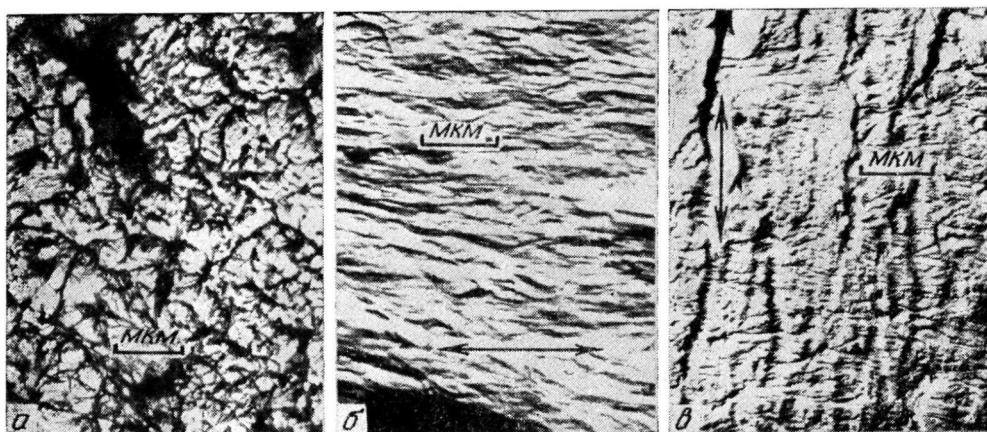


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки реплик с низкотемпературных сколов:  
а – исходный ПЭ, б, в – ПЭ, осажденный под копром

перпендикулярных асимметричных образований. Вертикально расположенные образования, по-видимому, представляют собой наслойение вытянутых и сплющенных сферолитов, а горизонтальные образования — ламеллярные тяжи между ними, которые и обусловливают возникновение *c*-осевой текстуры в тангенциальном направлении (см. схему на рис. 1, б). Большой период, равный 200 Å, направлен, как и молекулярные цепи, тангенциально по отношению к диску. Как следует из рис. 1, б, образцы ПЭВП, осажденные под копром, представляют собой макроскопическую модель плоского сферолита ПЭ.

Предложенная структурная схема деформирования ПЭ при ударном воздействии находится в соответствии с данными по анизотропии прочности диска \*.

В табл. 1 приведены значения предела текучести при растяжении образцов, вырезанных из осажденных под копром дисков (в тангенциальном и радиальном направлениях), а также исходных образцов.

Как видно из табл. 1, именно у образцов, вырезанных тангенциаль но, наблюдается значительное увеличение предела текучести, особенно у образцов, осажденных под копром при 80°. Следует отметить, что при осадке блочных полимеров возникающая текстура существенно отличается от текстуры в случае сжатия пленок.

Для сравнения структурных изменений при деформировании с большими и малыми скоростями была проведена осадка на прессе и испытательной машине «Инстрон». Максимальная степень деформации достигла 80%. В этом случае в образцах возникала текстура такого же характера, как при осадке под копром, но с худшей *c*-осевой ориентацией кристаллитов.

\* Авторы благодарны Е. А. Синевичу за помощь при проведении испытаний на растяжение.

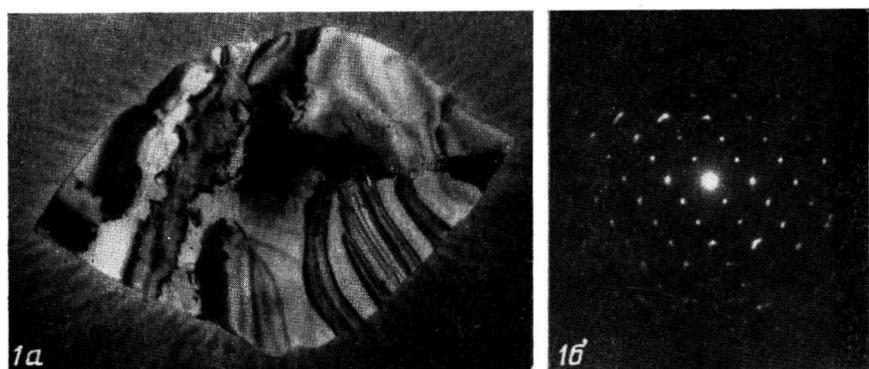


Рис. 1. Монокристалл селена (а), полученный при кристаллизации аморфной пленки Se + 15 атом.-% S при 60° и его электронограмма (б)

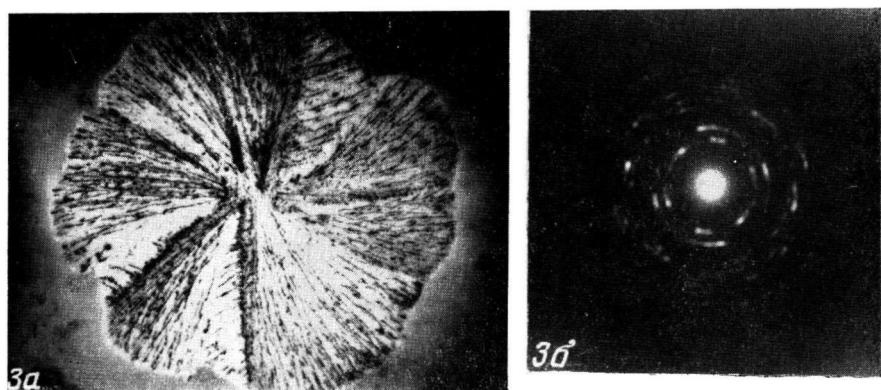


Рис. 3. Сферолит, полученный при кристаллизации аморфной пленки Se + 15 атом.-% Te при 90° (а), и электронограмма сферолита (б)

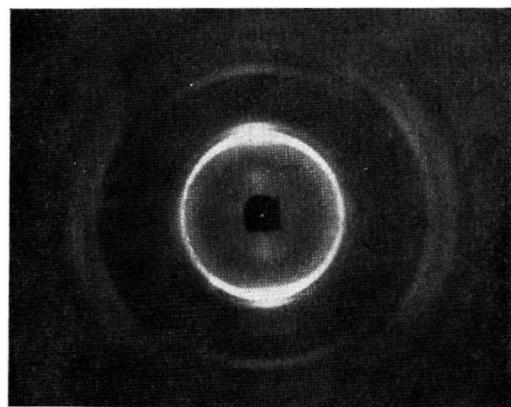


Рис. 3. Рентгенограмма красвой части образца, осаженного под копром

При пластическом деформировании полимеров работа внешних сил переходит в основном в тепловую энергию [17]. Поэтому важно оценить величину нагрева при деформировании, в частности при осадке. С этой целью в часть образцов зачеканивали термопару, соединенную с гальванометром типа М 195/3. Термопару устанавливали (рис. 1, а) в сверление, сделанное параллельно опорным плоскостям по середине высоты образца, на глубину 5 мм, т. е. спай находился в зоне интенсивной деформации. Испытания проводили при 20° на испытательной машине УМ-5А с тремя скоростями

Таблица 1

Предел текучести исходных и осаженных под копром образцов при 20 и 80°

Образцы	Направление вырезки образца	Предел текучести $\sigma_s$ , кГ/см <sup>2</sup>	
		20°	80° *
Исходный ПЭВП	—	220±10	—
Осажденный ПЭВП	Радиальное	330±10	330±10 (760±30)
То же	Тангенциальное	750±30	650±50 (1520±20)
Осажденный ПП	Радиальное	340±10	—
То же	Тангенциальное	640±20	—
Осажденный ПЭНП	Радиальное	100±10	260±30
То же	Тангенциальное	350±10	400±50

\* Значения  $\sigma_s$  в скобках даны для образцов, вырезанных у самого края диска, а без скобок — в центральной части диска.

деформирования: 8, 20 и 60 мм/мин. Результаты изменения температуры при осадке образцов представлены в табл. 2.

Как видно из таблицы, при малых скоростях деформирования, когда время процесса велико (от 15 сек. при 60 мм/мин до 225 сек. при 8 мм/мин), изменение температуры в точке, отстоящей на 5 мм от края заготовки,

Таблица 2

Изменение температуры при осадке образцов

Образцы	Скорость деформирования, мм/мин	Степень деформации, %	Изменение температуры, °C	Образцы	Скорость деформирования, мм/мин	Степень деформации, %	Изменение температуры, °C
ПЭВП	8	75	4,8±0,8	ПП	8	72	10,0±0,2
	20		10,8±0,4		20		17,0±0,4
	60		18,0±0,6		60		26,0±0,6

было довольно значительным. В работе [17] указывается, что при растяжении ПЭВП со скоростью 1 мм/сек измеренное повышение температуры в зоне образования шейки было 20–25°, что совпадает с полученными нами результатами. Меньшее изменение температуры при меньших скоростях можно объяснить выравниванием температуры по объему и большими тепловыми потерями. При больших скоростях деформирования, как например при ударном воздействии, можно ожидать значительно более интенсивного тепловыделения, особенно в локальных зонах благоприятно расположенных для сдвиговых деформаций. Однако вследствие того, что характер текстуры при деформировании с разными скоростями одинаков, можно полагать, что при осадке (сжатии) блочных полимеров не происходит полного плавления кристаллитов, о чем свидетельствует сохранение текстуры даже при ударной нагрузке, хотя тепловыделение в последнем случае может быть достаточным для протекания релаксации напряжения в аморфных межкристаллитных частях.

Таким образом, опыты по осадке блочных образцов ПЭ и ПП подтверждают, что их деформация носит пластический характер. Она осуществляется в кристаллитах по определенным кристаллографическим плоскостям — плоскостям скольжения — и приводит к образованию сложной плоскостной текстуры, являющейся моделью плоского сферолита макроскопических размеров.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова  
Всесоюзный научно-исследовательский институт  
металлургического машиностроения

Поступила в редакцию  
14 XI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. W. Bunn, Trans. Faraday Soc., 35, 482, 1939.
2. K. Tanaka, T. Seto, T. Hara, J. Phys. Soc. Japan, 17, 873, 1962.
3. F. C. Frank, A. Keller, A. O'Connor, Phil. Mag., 3, 64, 1958.
4. Я. В. Генин, В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., А15, 1798, 1973.
5. В. И. Селихова, Ю. А. Зубов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А11, 2516, 1969.
6. D. L. Holt, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1653, 1968.
7. P. B. Bowden, J. A. Jukes, Nature, 221, 462, 1969.
8. В. А. Иванов, Механика полимеров, 1967, 370.
9. С. М. Кокошвили, Механика полимеров, 1968, 45.
10. Н. Г. Виноградова, А. И. Павлов, П. О. Пашков, А. П. Хардин, Механика полимеров, 1970, 76.
11. С. М. Кокошвили, В. П. Тамуж, Г. С. Шапиро, Механика полимеров, 1970, 326.
12. H. Schardin, Z. angewicht. Math. Mech., 31, 261, 1951.
13. Ю. А. Зубов, Докторская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1976.
14. A. Keller, J. Polymer Sci., 17, 351, 1955.
15. J. J. Point, Bull. Acad. roy. Belg., 41, 974, 1955.
16. M. J. Banks, S. Krimm, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1785, 1969.
17. Ю. К. Годовский, Теплофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976, стр. 191, 204.

---

#### VARIATION IN STRUCTURE AT UNIAXIAL COMPRESSION OF POLYETHYLENE AND POLYPROPYLENE

Pokrovsky E. M., Selikhova V. I., Konstantinopolskaya M. B.,  
Zubov Yu. A., Bakejev N. F.

#### Summary

The paper discusses the settling of blocked cylindrical specimens of PE and PP under different rates of straining. The appearance of the anisotropy of mechanical properties of the specimens carved in the tangential and radial directions from a settled disk has been found. A scheme explaining the considerable increase in strength in the tangential direction has been presented. It has been shown by the X-ray and electronographic analysis that the settled specimens represent a macroscopic model of the PE spherulite with a plane texture.