

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА МЕХАНИЗМ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

*Ефимов А. В., Лапшин В. П., Фартунин В. И.,
Козлов П. В., Бакеев Н. Ф.*

Исследовано влияние отжига ориентированного кристаллического ПП на его механические свойства и морфологические особенности процесса деформации в условиях растяжения. Образцы ориентированного ПП, отожженные при температурах, близких к температуре плавления полимера, деформируются путем образования специфических микротрешин. В неотожженных образцах ориентированного полимера и образцах, отожженных при более низких температурах, преобладает пластическая деформация без нарушения сплошности материала. Преобладание того или иного механизма деформации определяется изменяющейся при отжиге надмолекулярной организацией кристаллического ориентированного полимера.

Вопросам влияния надмолекулярной организации стеклообразных и кристаллических полимеров на их структурные превращения при деформировании в настоящее время уделяют большое внимание [1–8]. Это вызвано стремлением регулировать структурные превращения при деформировании с целью получения материалов с заданными свойствами. Один из способов изменения надмолекулярной организации кристаллических полимеров — их отжиг. При этом наиболее ярко выраженные структурные изменения проявляются при отжиге предварительно ориентированных полимеров [6–8].

В данной работе исследовано влияние отжига предварительно ориентированного кристаллического ПП на механические свойства и структурные превращения полимера при растяжении.

В работе использовали промышленные ориентированные пленки изотактического ПП. Эти пленки были получены одноосным деформированием изотропных образцов при 120° (степень вытяжки 4–5). Согласно данным рентгеноструктурного анализа, полученные таким способом образцы полимера характеризуются фибрillярной структурой и с-осевой ориентацией кристаллитов вдоль оси растяжения. Ориентированные пленки ПП отжигали в изометрических условиях или в свободном состоянии при различных температурах. Продолжительность отжига при каждой температуре 30–60 мин. При отжиге ориентированного полимера в свободном состоянии происходит усадка, величина которой определяется температурой отжига.

В дальнейшем используются следующие обозначения образцов: исходный образец I; образцы II–IV, подвергнутые отжигу в изометрических условиях при 150, 165 и 170° соответственно; образцы V–VIII, подвергнутые отжигу в свободном состоянии при 145–150, 165, 170 и 172° соответственно. Для образцов II–IV характерно значение большого периода 230 Å и модуля упругости $E \cdot 10^{-7}$ соответственно 142, 125 и 120 Па.

Для образцов V–VIII характерны следующие показатели свойств:

Образец	V	VI	VII	VIII
Большой период, Å	—	310	385	395
Величина усадки, %	12	35	50	60
Модуль $E \cdot 10^{-7}$, Па	116	85	—	80

Механические характеристики образцов ИПП были получены на приборе типа Поляни, конструкция которого описана в работе [9]. Изменения структурных характеристик ПП при отжиге и последующем деформировании изучали методами сканирующей электронной микроскопии, а также рентгеновской дифракции в больших и малых углах. Малоугловые рентгенограммы пленок полимера были получены с использованием точечной коллимации (диаметр отверстия 200 мкм) на установке, описанной в работе [10]. Расстояние образец — пленка составляло 300 мм, Cu K_{α} -излучение ($\lambda=1,54$). Изменение удельного объема при деформировании образцов ИПП оценивали по следующей формуле (в процентах):

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{lS - l_0 S_0}{l_0 S_0},$$

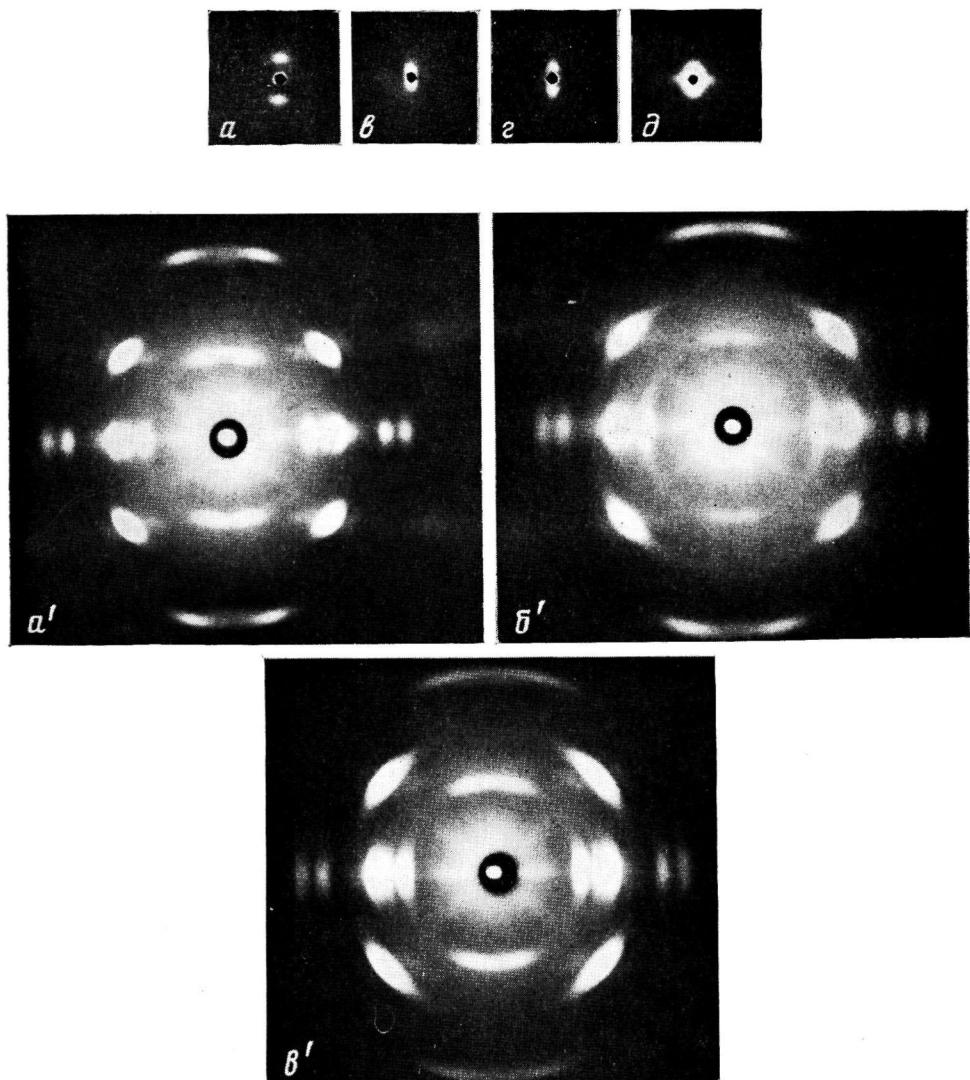


Рис. 1. Фе́лтгенограммы в малых (*α*, *δ*, *ε*, *θ*) и больших углах (*α'*, *δ'*, *β'*) образцов II (*α*, *α'*), VI (*δ'*), VII (*ε*, *ε'*), VIII (*θ*) и образца VII, растянутого на 50% при 20° (*θ*)

где l_0 , S_0 – длина рабочей части образца полимера и площадь поперечного сечения до растяжения; l , S – длина рабочей части и площадь поперечного сечения образца после его деформирования до определенной степени удлинения.

Рассмотрим структурные изменения, происходящие в образцах ПП при отжиге. На рис. 1 представлены типичные рентгенограммы в больших и малых углах образцов ориентированного ПП, подвергнутого отжигу при разных температурах. Как видно, изменения картин рассеяния в малых углах с повышением температуры отжига характеризуются переходом от штрихового рефлекса, свойственного фибрillлярной структуре полимера [11], к каплевидному рефлексу, расположенному на меридиане рентгенограммы и соответствующему наличию слоевых структур (ламелей), расположенных поперек оси текстуры. По мере повышения температуры отжига увеличивается величина большого периода, а также растет интенсивность малоуглового рефлекса. Так, для образца I вообще не наблюдали дискретный рефлекс на малоугловой рентгенограмме при использованных нами толщине пленки и временах экспозиции. Уже отжиг такого образца в изометрических условиях или в свободном состоянии при 150° приводит к появлению штрихового рефлекса на малоугловой рентгенограмме. Согласно данным рассеяния рентгеновых лучей в больших углах, при отжиге образцов ориентированного ПП в свободном состоянии и в изометрических условиях (вплоть до высоких температур) сохраняется ориентация кристаллитов, близкая к c -текстуре. Таким образом, при повышении температуры отжига происходит постепенный переход от фибрillлярной структуры полимера, характерной для образцов I, к ламелярной структуре, характерной для образцов VII, VIII. При этом сохраняется близкая к c -текстуре ориентация кристаллов (см. вклейку между стр. 536–537).

На рис. 2 представлены изотермы деформации при 20° ориентированных образцов ПП, подвергнутых отжигу в изометрических условиях и в свободном состоянии. Как видно из рис. 2 и приведенных выше значений модуля упругости, повышение температуры отжига приводит к уменьшению модуля, предела текучести, уровня напряжений, при котором происходит деформирование полимера, увеличению разрывных удлинений. Образцы полимера, которые отжигали в изометрических условиях, имеют более высокие значения модуля и более низкие значения разрывных удлинений по сравнению с образцами, отожженными в аналогичных температурных условиях в свободном состоянии.

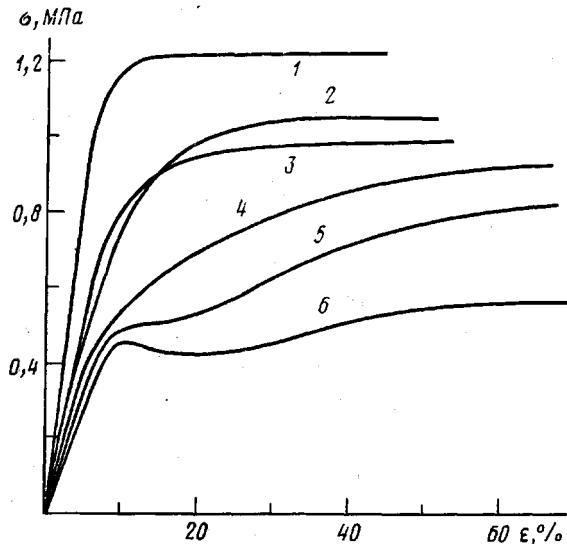


Рис. 2. Изотермы деформации при 20° образцов I (1), III (2), V (3), IV (4), VI (5) и VIII (6)

На рис. 2 представлены изотермы деформации при 20° ориентированных образцов ПП, подвергнутых отжигу в изометрических условиях и в свободном состоянии. Как видно из рис. 2 и приведенных выше значений модуля упругости, повышение температуры отжига приводит к уменьшению модуля, предела текучести, уровня напряжений, при котором происходит деформирование полимера, увеличению разрывных удлинений. Образцы полимера, которые отжигали в изометрических условиях, имеют более высокие значения модуля и более низкие значения разрывных удлинений по сравнению с образцами, отожженными в аналогичных температурных условиях в свободном состоянии.

Наблюдаемые структурные изменения при отжиге ориентированного ПП согласуются с известными литературными данными по отжигу других полимеров [6–8, 12–14]. Например, переход при отжиге ориентированного полимера от фибрillлярной к ламеллярной морфологии наблюдали для ПЭ, ПЭТФ, изотактического ПС [6, 8, 12]. В работе [6] для объяснения поведения ориентированных кристаллических полимеров при отжиге в качестве модели полимера предложена модель трехмерной сетки, узлами которой являются кристаллиты, претерпевающие при нагревании пластическую деформацию, локальное плавление и рекристаллизацию.

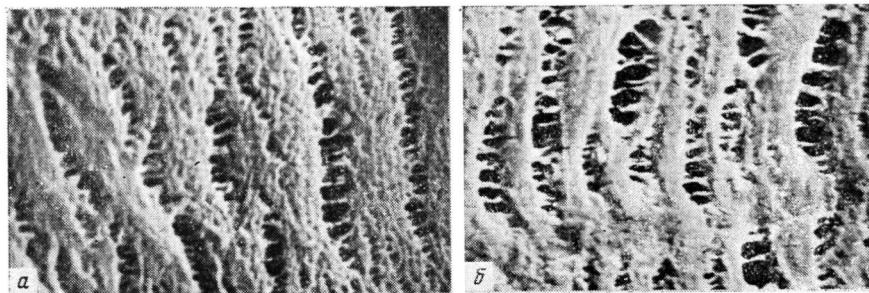


Рис. 3. Сканирующие электронные микрофотографии образцов (VII), растянутых на 50 (a) и 100% (b) ($\times 10\,000$)

Полагают, что при отжиге ориентированного образца вблизи температуры плавления происходит частичное плавление наиболее напряженных кристаллитов фибрillлярной структуры и их рекристаллизация с образованием слоевых структур (ламелей), расположенных поперек оси текстуры [6–8]. Такой переход при отжиге сопровождается изменением строения аморфных областей ориентированного кристаллического полимера [13, 14]. Экспериментально наблюдаемое увеличение интенсивности малоугловых рефлексов (обусловленное увеличением разности плотностей аморфных и кристаллических областей), а также уменьшение (в результате отжига) модуля упругости ориентированного ПП при практически неизменной степени ориентации кристаллитов обусловлено разориентацией макромолекул в аморфных областях или же уменьшением числа напряженных проходных молекул.

Рассмотрим морфологические особенности деформации при комнатной температуре образцов ПП, обладающих ламеллярной структурой. Образцы VII и VIII в процессе растяжения вдоль оси текстуры при величине относительной деформации 10–20% становятся молочно-белыми, что свидетельствует об образовании в них неоднородностей, интенсивно рассеивающих свет. Обращает также на себя внимание отсутствие существенного уменьшения поперечного сечения таких образцов ПП в процессе их растяжения. На рис. 3 представлены электронные микрофотографии поверхности образца VII, растянутого на 50 и 100%. Как видно, вся поверхность образца при растяжении покрывается большим числом микротрещин, расположенных перпендикулярно направлению вытяжки и ламеллярным слоям. Стенки микротрещин соединяют тяжи ориентированного материала. Число таких микротрещин при растяжении образцов VII и VIII достигает $(2–5) \cdot 10^6$ мм^2 . Увеличение относительной деформации полимера приводит к увеличению ширины микротрещин и длины фибрилл, соединяющих их стенки. Общее число микротрещин при этом меняется незначительно.

Структуры, наблюдавшиеся при деформировании образцов VII и VIII, напоминают специфические микротрешины (крейзы), часто возникающие при нагружении стеклообразных полимеров [4, 15, 16]. Было установлено, что стенки таких микротрещин соединяют тяжи ориентированного материала толщиной несколько сотен ангстрем, разделенные пустотами размерами того же порядка [4]. В то же время имеется мало данных о

строении микротреции, образующихся в кристаллических полимерах. На рис. 1, δ представлена малоугловая рентгенограмма образца VII, растянутого на 50%. Наблюдается характерное диффузное рассеяние, интенсивность которого значительно превышает интенсивность дискретных рефлексов, характеризующих исходную ламелярную структуру полимера. Диффузное рассеяние локализовано на меридиане и на экваторе рентгенограммы. Такая картина рассеяния напоминает малоугловые рентгенограммы стеклообразных полимеров, содержащих микротреции [4, 15]. Диффузное рассеяние, локализованное на меридиане рентгенограммы, обусловлено наличием в растянутом образце ПП микротреции, ориентированных перпендикулярно направлению деформации. Рассеяние, вытянутое вдоль экватора рентгенограммы, обусловлено, по-видимому, системой фибрilll, соединяющих противоположные стенки микротреции и разделенных пустотами размером порядка сотен ангстрем¹. Эти данные свидетельствуют о том, что микротреции, возникающие при растяжении образцов ПП, обладающих ламелярной структурой, и микротреции, образующиеся при нагружении стеклообразных полимеров, имеют сходное строение.

На рис. 4 (кривая 1) представлена зависимость приращения удельного объема образца VIII при его растяжении вдоль оси текстуры от величины относительной деформации полимера. Эти данные позволяют оценить вклад микрорастягивания в общую деформацию кристаллического полимера. Как известно, вынужденная высокоэластическая деформация, происходящая без нарушения сплошности материала, не сопровождается существенным изменением удельного объема полимера. Образование микротреции должно приводить к увеличению удельного объема полимера, а наклон кривой в координатах $\Delta V/V - \epsilon$ является мерой вклада процесса образования микротреции в суммарное деформирование образца [16]. Если бы деформация полностью определялась микрорастягиванием, то зависимость приращения удельного объема от относительной деформации передавала бы прямую, показанную на рис. 4 штрихом (ее тангенс угла наклона равен 1). Как видно, образцы VIII деформируются преимущественно путем образования микротреции (как видно из рис. 4, тангенс угла наклона прямой в координатах для этого образца равен 0,7–0,75).

На основании полученных данных можно следующим образом представить процесс деформации образцов ИПП, обладающих ламелярной структурой. При величине относительной деформации, примерно соответствующей $\sigma_{\text{вн}}$ полимера, в образце ПП зарождается большое число микротреции, расположенных перпендикулярно направлению растяжения. Дальнейшее развитие деформации полимера происходит путем увеличения ширины микротреции (напряжение вытяжки остается на этом этапе приблизительно постоянным). При этом на границах микротреции в локализованных областях происходит непрерывный процесс преобразования ламелярной структуры полимера в фибрillлярную, так что увеличивается длина фибрilll, соединяющих стенки микротреции.

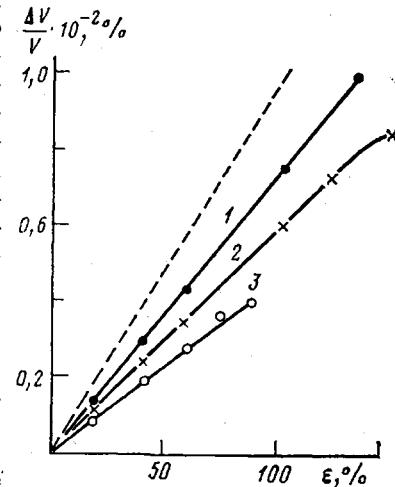


Рис. 4. Зависимость приращения удельного объема ПП от величины относительной деформации при 20° для образцов VIII (1), VI (2) и V (3)

¹ Микропустоты, возникающие при растяжении образцов VII, VIII, являются взаимно-связанными. Растянутый образец VIII, мутно-белый из-за наличия большого количества микропустот, будучи приведен в контакт с пропиловым спиртом (жидкостью, не способной вызывать набухания полимера), через несколько секунд становится прозрачным вследствие проникновения спирта в микротреции.

Образование микротрецн при растяжении образцов VII и VIII обусловливает проявление ряда свойств, нехарактерных для кристаллических полимеров, деформация которых происходит без нарушения сплошности материала. Оказалось, например, что образцы VII и VIII, растянутые вдоль оси текстуры на 50–100%, способны быстро и практически полностью восстанавливать свои исходные размеры после снятия нагрузки. Так, величина усадки образца VII, растянутого на 100%, составляет 90%. Следует отметить, что усадка происходит с большой скоростью. Например, усадка на 60–65% образца VII, растянутого на 100%, достигается уже через 1–2 с после снятия нагрузки. Эти свойства напоминают свойства так называемых «жесткоэластичных» материалов на основе кристаллических полимеров (ПЭ, ПП и др.), получение которых осуществляется экструзией расплава полимера в специальных условиях — при определенной температуре и скорости сдвига [17, 18]. В ряде работ

Усадка образцов, полученных отжигом ориентированного ПП при разных температурах

Деформация, %	Остаточная деформация, %	Усадка, %
Образец V		
18,4	4,6	75
28	9,2	66
37	15,3	60
70	40	43
Образец VI		
24,5	4	84
35,3	7	80
48	8,2	83
Образец VII		
56	2,5	95
90	10	90

структурой, а также образцов ПП, полученных отжигом ориентированного полимера при 145–165°. Для образцов V и VI наблюдали заметно меньшее увеличение удельного объема при деформировании по сравнению с образцами VII и VIII (рис. 4, кривые 2, 3). Увеличение удельного объема исходного образца I при растяжении на 100% составляет всего 20%. Эти данные свидетельствуют о том, что уменьшение температуры предварительного отжига ориентированного ПП сопровождается уменьшением вклада процесса образования микротрецн в общую деформацию полимера. Для образца ориентированного ПП, имеющего фибрillлярную структуру, преобладающей становится пластическая деформация без нарушения сплошности материала.

Уменьшение тенденции к образованию микротрецн проявляется в изменении способности образцов ПП к обратимым деформациям. Известно, что пластическая деформация кристаллических полимеров, происходящая без нарушения сплошности материала, в значительной степени необратима, особенно при достаточно высоких степенях вытяжки, соответствующих протеканию в деформируемом образце рекристаллизационных процессов [20]. Для некоторых образцов ПП, растянутых до определенной величины относительной деформации ε , были определены величины остаточной деформации $\varepsilon_{ост}$ и усадки $\varepsilon - \varepsilon_{ост}/\varepsilon$ (таблица). Как видно из таблицы, величина усадки после деформирования образцов ПП, полученных отжигом ориентированного полимера при относительно низких температурах, заметно меньше величины усадки, наблюдавшейся после деформирования образцов, полученных отжигом при более высоких температурах. Эти данные согласуются с заключением об уменьшении вклада процесса образования микротрецн в общую деформацию материала для образцов ПП, обладающих фибрillлярной структурой.

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о существен-

ном количестве деформации стеклообразных полимеров, осуществляемое путем образования микротрецн, в значительной степени обратимы [5, 19]. Предполагали, что это свойство обусловлено в первую очередь высокоразвитой поверхностью материала микротрецн [5]. По-видимому, способность к большим обратимым деформациям, наблюдавшаяся у образцов VII и VIII, как и в стеклообразных полимерах, обусловлена специфическим строением микротрецн, возникающих при растяжении кристаллического полимера.

Рассмотрим теперь характер развития деформации исходного образца I, обладающего фибрillлярной

ном влиянии надмолекулярной организаций анизотропного кристаллического полимера на морфологические особенности его пластической деформации. Образцы ПП, обладающие ламеллярной структурой, деформируются при растяжении вдоль оси текстуры путем образования специфических микротрецин. Для образцов ПП, обладающих фибрillлярной структурой, более характерна пластическая деформация без нарушения сплошности материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975, с. 275.
2. Занегин В. Д., Герасимов В. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1147.
3. Robertson R. E., Joynson G. W. J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, № 8, p. 1315.
4. Kambour R. P. J. Polymer Sci. Macromolec. Rev., 1973, v. 7, p. 1.
5. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1610.
6. Герасимов В. И., Занегин В. Д., Смирнов В. Д., Иванов М. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1615.
7. Джайл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, с. 275.
8. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977, с. 123.
9. Волынский А. Л., Смирнов В. Д., Сточес Р. Н., Герасимов В. И., Алекскеров А. Г., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 940.
10. Герасимов В. И., Цванкин Д. Я. Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, с. 204.
11. Герасимов В. И., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 12, с. 2652.
12. Yeh G. S. G. Polymer Engng Sci., 1976, v. 16, № 3, p. 145.
13. Statton W. O. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1971, № 32, p. 219.
14. Peterlin A. Polymer Engng Sci., 1977, v. 17, № 3, p. 183.
15. Волынский А. Л., Алекскеров А. Г., Гроховская Т. Е., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2114.
16. Busnall C. B., Clayton D., Keast W. J. Mater. Sci., 1973, v. 8, p. 513.
17. Cannon S. L., McKenna G. B., Statton W. O. J. Polymer Sci. Macromolec. Rev., 1976, v. 11, p. 209.
18. Capron S. L., Station W. O., Hearle J. W. S. Polymer Engng Sci., 1975, v. 15, № 9, p. 633.
19. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979, с. 96.
20. Герасимов В. И., Занегин В. Д., Смирнов В. Д. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 765.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
29.X.1981

EFFECT OF THE ANNEALING ON THE MECHANISM OF PLASTIC STRAIN IN ORIENTED POLYPROPYLENE

*Yefimov A. V., Lapshin V. P., Fartunin V. I.,
Kozlov P. V., Bakeev N. F.*

Summary

The effect of annealing of oriented crystalline polypropylene on its mechanical properties and morphological features of plastic strain in conditions of stretching have been studied. The samples of oriented PP annealed at temperatures close to the melting point are deformed through the formation of specific crazes. For non-annealed samples of oriented polymer and samples being annealed at lower temperatures the plastic strain without the distortion of continuity of material predominates. The prevalence of one of two possible mechanisms of the strain depends on the supermolecular organization of crystalline oriented polymer being changed under annealing.