

УДК 541.64:539.3

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗНОГО
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО
ДЕФОРМИРОВАННОГО В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ**

A. Л. Волынский, В. И. Герасимов, Н. Ф. Бакеев

Исследование механического поведения аморфного ПЭТФ после его деформирования в среде *n*-пропилового спирта показало, что в процессе деформации ПЭТФ происходит образование специфических микротреции и что растянутый ПЭТФ обладает новым комплексом физико-механических свойств при испытаниях. Полученные экспериментальные данные в режиме одноосного растяжения позволяют полагать, что при образовании микротреции происходит переход полимера в новое структурное состояние.

При исследовании деформации аморфных полимеров в режиме одноосного растяжения в адсорбционно-активных средах был обнаружен ряд интересных эффектов [1, 2]. Как известно, деформирование аморфных полимеров ниже температуры стеклования в адсорбционно-активных средах приводит к образованию специфических микротреций [3]. Края таких микротреций соединяют тяжи полимера толщиной 100—200 Å, состоящие из ориентированных в направлении главной оси тяжей макромолекул [4]. Такой вид полимерного материала, имеющего сверхвысокоразвитую поверхность, оказывается неустойчивым при удалении адсорбционно-активной среды, что ведет к его быстрой коагуляции. На основании главным образом микроскопических наблюдений был предложен механизм образования обнаруженных больших обратимых деформаций в стеклообразных полимерах [2]. Естественно предположить, что изменения, происходящие при деформации полимера в адсорбционно-активной среде, не могут не повлиять на его механические свойства, поскольку после удаления поверхностно-активной жидкости полимер не может восстановить свою исходную структуру. Это связано с тем, что для устранения возникшей ориентации макромолекул внутри фибрill необходимо нагреть полимер выше его температуры стеклования.

В данной работе проведено структурно-механическое исследование промышленных пленок на основе аморфного ПЭТФ, предварительно деформированных в среде *n*-пропилового спирта.

В работе использовали промышленные пленки аморфного ПЭТФ толщиной от 30 до 350 *мкм*. Для исследования механических свойств образцы в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 5×20 *мм* растягивали в среде *n*-пропилового спирта до различных степеней удлинения со скоростью 45 *мм/мин*. После этого образцы освобождали из зажимов и высушивали.

Полноту удаления *n*-пропанола в процессе сушки контролировали, взвешивая образец до деформации и после высушивания. Оказалось, что вес образцов не меняется. Учитывая собственный вес образцов и чувствительность аналитических весов, можно полагать, что если *n*-пропанол и остается в образце, то его количество не превышает 0,1 %. Как было показано в работе [1], при высушивании происходит усадка полимера. В некоторых экспериментах использовали образцы, высущенные после растяжения в среде в зажимах, т. е. с фиксированными размерами. Все эксперименты были проведены при комнатной температуре. Механические испытания проводили

на динамометре типа Поляни при скоростях растяжения от 0,5 до 90 $\text{мм}/\text{мин}$. Рентгенограммы в малых углах были получены на установке [5], в которой для регистрации дифракционной картины использовался рентгеновский электронно-оптический преобразователь (РЭОП). Картину рассеяния рентгеновых лучей наблюдали визуально и регистрировали на фотопленке с экспозицией ~ 10 сек. Расстояние образец — РЭОП равно 250 мм , излучение $\text{Cu } K\alpha$. Для получения рентгенограмм в больших углах использовали аппарат УРС-55. Съемку проводили в стандартных условиях. Микроскопические исследования производили в поляризационном микроскопе МИН-8. Для исследования усадки образцы растягивали до различных удлинений, после чего их извлекали из зажимов и наблюдали за изменением длины рабочей части через различные промежутки времени. После прекращения изменения длины образца находили величину усадки.

На рис. 1 представлены кривые растяжения для образцов ПЭТФ, предварительно растянутых до различных степеней удлинения в n -пропиловом спирте и высушенных в свободном состоянии. Для сравнения

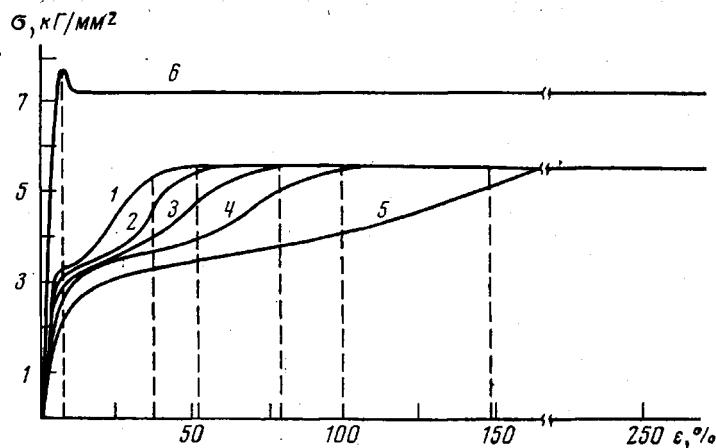


Рис. 1. Кривые растяжения образцов ПЭТФ, предварительно деформированных в среде n -пропилового спирта и высушенных в свободном состоянии

Степень предварительного растяжения в n -пропаноле: 1 — 25, 2 — 50, 3 — 85, 4 — 100, 5 — 150%; 6 — исходный ПЭТФ. Скорость растяжения 10 $\text{мм}/\text{мин}$

приведена кривая растяжения исходного ПЭТФ. Обращает на себя внимание тот факт, что полимер, имеющий огромное количество трещин, обладает достаточно высокой прочностью и способен к большим деформациям. Это еще раз подчеркивает принципиальное отличие микротрецшин, возникающих в стеклообразных полимерах, от истинных трещин, имеющих место в твердых телах. Как видно из рис. 1, кривые растяжения растресканных образцов существенно отличаются от кривой растяжения исходного ПЭТФ: кривая растяжения приобретает на первом участке S-образную форму, что характерно для каучукоподобных тел. Однако значение модуля упругости у таких образцов хотя и несколько падает по сравнению с исходным ПЭТФ, все же по абсолютному значению остается в пределах, характерных для полимерных стекол. Интересно, что в таких образцах начало образования шейки зависит от степени предварительного растяжения в адсорбционно-активной среде. Удлинения, при которых начинается образование шейки, отмечены пунктиром на кривых растяжения рис. 1. Момент начала образования шейки в каждом случае (кроме исходного ПЭТФ, где этот момент соответствует пику перенапряжения) совпадает с выходом кривой на прямолинейный участок и, как видно, хорошо согласуется со степенью предварительного растяжения в среде. Образец как бы «помнит», насколько он был деформирован в n -пропиловом спирте. После выхода кривой на прямолинейный участок в образце развивается макроскопическая шейка.

Очевидно, что деформация растресканных образцов до выхода на прямолинейный участок и после него носит различный характер. Как было показано ранее [2], образцы ПЭТФ, деформированные в адсорбционно-активной среде и высушенные в свободном состоянии, обнаруживают значительные усадки при их деформировании на воздухе. На рис. 2 представлена зависимость обратимой деформации от степени растяжения для образца ПЭТФ, предварительно растянутого в *n*-пропиловом спирте на

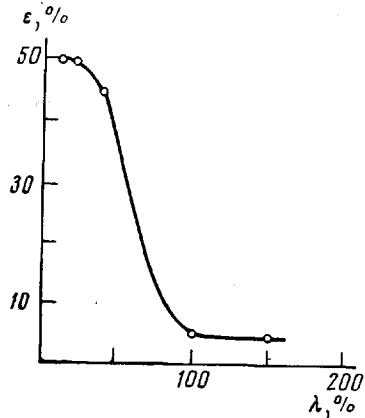


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость обратимой деформации ϵ от степени растяжения λ для образцов ПЭТФ, растянутых в *n*-пропаноле ($\lambda=25\%$) и высушенных в свободном состоянии

Рис. 3. Зависимость ϵ для растресканных образцов ПЭТФ от времени выдерживания в растянутом состоянии ($\lambda=25\%$). Степень предварительно го растяжения в *n*-пропаноле 75%

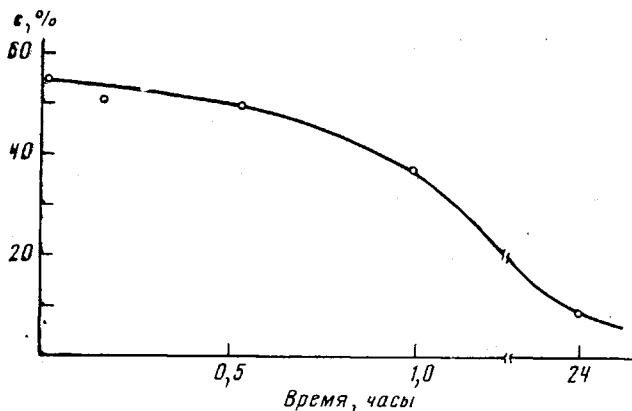


Рис. 3

25% и высушенного в свободном состоянии. Хорошо видно, что значительные обратимые деформации имеют место до тех пор, пока не достигнут предел образования шейки, т. е. не превышена предварительная деформация полимера в среде. После чего усадка заметно уменьшается, и при больших значениях степени удлинения обратимая деформация не превышает значений, обычно наблюдаемых при растяжении стеклообразного полимера с образованием шейки. Следовательно, релаксация деформации связана с той частью образца, которая не перешла в шейку при данной степени вытяжки. Необходимо отметить, что усадка протекала весьма замедленно (образец меняет свои размеры часами). Это свидетельствует о релаксационном характере явления. Проявление релаксационных процессов легко наблюдать, изучая временные зависимости механических характеристик полимера. Если растянутые образцы выдерживать различное время с фиксированными размерами, то нетрудно заметить (рис. 3), что величина усадки заметно падает. Другими словами, наблюдается некото-

рый релаксационный процесс в аморфном полимере ниже его температуры стеклования. Абсолютные значения деформаций для такого процесса намного превышают значения, наблюдаемые обычно для стеклообразных полимеров.

Ранее мы объясняли усадочные явления, происходящие в процессе удаления адсорбционно-активной среды, своеобразной коагуляцией поли-

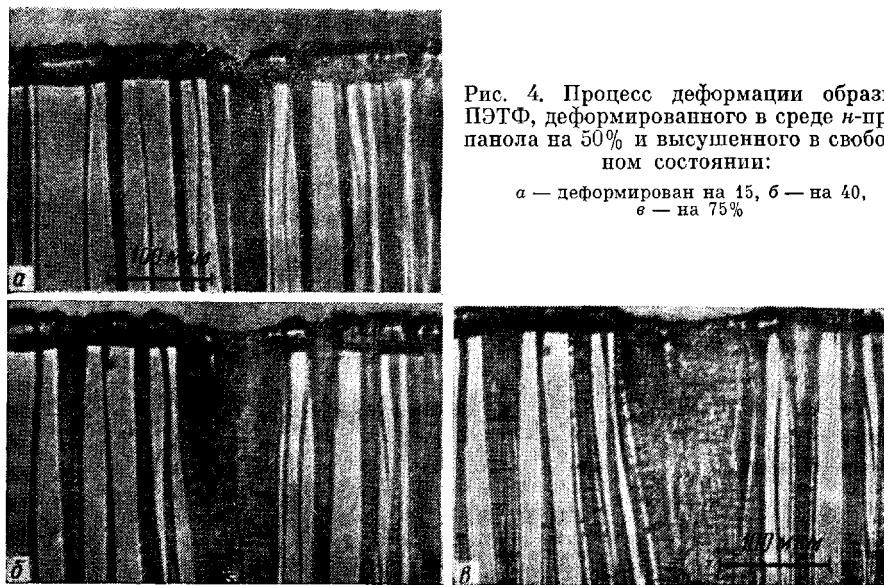


Рис. 4. Процесс деформации образца ПЭТФ, деформированного в среде *n*-пропанола на 50% и высшенного в свободном состоянии:

a — деформирован на 15, *b* — на 40,
c — на 75%

мерных фибрilll. Оказывается возможным и обратный процесс, т. е. своеобразная пептизация высокодисперсного полимерного материала. Если образцы, использованные в описанных выше экспериментах (т. е. показавшие усадку ~50% и в дальнейшем не меняющие свои размеры), смочить пропиловым спиртом, то в процессе последующего удаления растворителя они могут практически полностью восстанавливать исходные размеры. Что касается образцов, высущенных после растяжения в среде с фиксированными размерами, то и они после длительного (1 неделя) выдерживания в среде *n*-пропилового спирта обнаруживают заметную усадку в процессе высушивания. Усадка достигает ~50%. Неполная обратимость деформации может быть связана с тем, что при высушивании образца с фиксированными размерами в нем развиваются весьма высокие напряжения (свыше 3 кГ/мм²). Во многих случаях, особенно для таких полимеров, как ПС и ПММА, эти напряжения вызывают макроскопическое разрушение образца в процессе сушки. В случае ПЭТФ также имеют место наблюдаемые в электронном микроскопе локальные разрушения фибрillизованного материала внутри отдельных микротрещин или локальные процессы холодного течения (образования шейки). Естественно, что при этом значение обратимой деформации будет уменьшаться.

Возникает вопрос о механизме наблюденных явлений, так как описанные выше физико-механические свойства ПЭТФ, деформированного в адсорбционно-активной среде, резко отличаются от таковых для обычных стеклообразных полимеров. Для ответа на этот вопрос были предприняты рентгеноструктурные и микроскопические исследования процессов деформации растресканных образцов. Процесс растяжения образца ПЭТФ, предварительно деформированного в *n*-пропиловом спирте и высущенного в свободном состоянии до момента перехода в шейку, показан на рис. 4. Видно, что по мере растяжения образца происходит заметное расширение микротрещин без существенного изменения нерастресканной части поли-

К статье А. Л. Волынского и др.

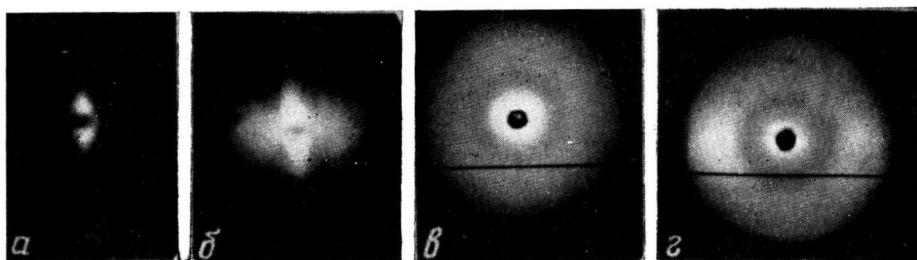


Рис. 5. Рентгенограммы образца ПЭТФ, деформированного в среде *n*-пропанола на 125% и высущенного в свободном состоянии; *a* и *б* — сняты в малых; *в* и *г* — в широких углах; *а*, *в* — до деформации; *б* и *г* — после деформации на воздухе на 125%

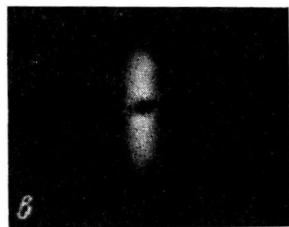
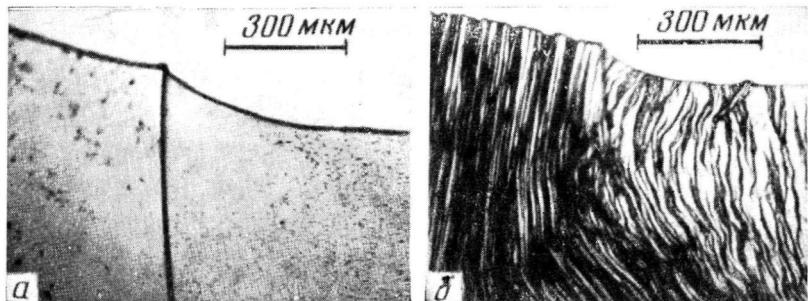


Рис. 11. Микрофотографии образцов ПЭТФ, растянутых до образования шейки на воздухе:

а — исходный ПЭТФ; *б* — предварительно деформированный в *n*-пропаноле и высушенный; *в* — малоугловая рентгенограмма участка шейки ПЭТФ, предварительно деформированного в среде *n*-пропанола на 100%

мера. Как видно из рис. 4, расширение микротрещин не приводит к нарушению сплошности образца. На рис. 5, а представлена малоугловая рентгенограмма образца ПЭТФ, деформированного в *n*-пропаноле на 125% и высушенного в свободном состоянии. Картина рентгенового рассеяния свидетельствует о наличии в образце микронеоднородностей асимметричной формы, ориентированных перпендикулярно оси растяжения. Очевидно, что это может быть связано с наличием в полимере микротрещин, которые всегда ориентированы перпендикулярно направлению действующей силы. По мере растяжения такого образца на рентгенограмме появляется

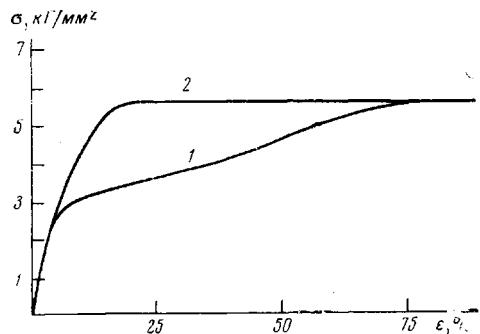


Рис. 6

Рис. 6. Кривые растяжения образцов, деформированных в среде *n*-пропанола на 85% и высушенных в свободном состоянии (1) и с фиксированными размерами (2). Скорость растяжения 10 мм/мин

Рис. 7. Кривые растяжения образцов ПЭТФ, предварительно растянутых в среде *n*-пропанола на 25 (а), 100 (б) и 150% (в) при скорости растяжения 10 (1), 30 (2) и 90 мм/мин (3)

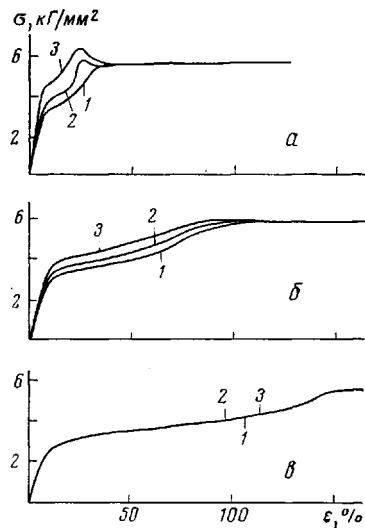


Рис. 7

экваториальный рефлекс и к моменту образования шейки картина рассеяния от участка образца, не перешедшего в шейку, приобретает вид, представленный на рис. 5, б. Появление экваториального рефлекса обусловлено, очевидно, разворачиванием и ориентацией фибрилл диаметром 150—200 Å, сконденсировавшихся в процессе удаления адсорбционно-активной среды. От этих же образцов были получены также широкоугловые рентгенограммы (рис. 5, в, г). Обращает на себя внимание тот факт, что в стеклообразном полимере (рис. 5, г) удается наблюдать значительную ориентацию макромолекул еще до перехода его в шейку. Этот результат кажется необычным, поскольку известно, что при растяжении аморфных полимеров ниже температуры стеклования ориентация возникает только после перехода материала в шейку. Однако эти результаты легко объяснить на основании развитых в работе [2] представлений о механизме деформации. Образец, деформированный в среде и высушенный в свободном состоянии, содержит хаотически перепутанные, дезориентированные фибриллы, и поэтому в нем не наблюдается ориентации макромолекул (рис. 5, в). При растяжении такого образца происходит разворачивание и взаимная ориентация отдельных фибрилл. Ориентация макромолекул внутри фибрилл, заложенная на стадии растяжения полимера в адсорбционно-активной среде, сохраняется после коагуляции, в связи с чем ориентация фибрилл приводит к ориентации макромолекул (рис. 5, г).

Об этом же свидетельствует механическое поведение растресканных образцов ПЭТФ, высушенных с зафиксированными размерами. В этом

случае (рис. 6) на деформационно-прочностной кривой отсутствует S-образный участок, связанный с разворачиванием фибрилл, так как условия приготовления этого образца были таковы, что его фибриллы не имеют возможности существенно изменить свою форму [2]. Процесс образования шейки в таких образцах начинается при малых значениях деформации и не зависит от степени предварительного растяжения в среде.

Полученные экспериментальные результаты позволяют заключить, что при растяжении растресканных образцов ПЭТФ имеет место разворачивание и взаимная ориентация тяжей макромолекул, образованных в

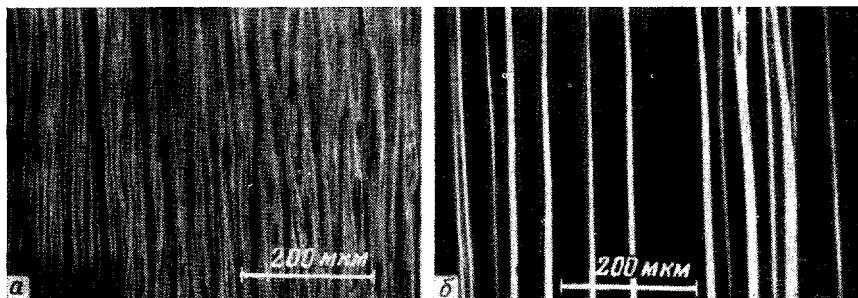


Рис. 8. Микрофотография образцов ПЭТФ, растянутых на 20% в среде *n*-пропанола со скоростью: *a* – 45, *b* – 3 мм/мин. Фотографии получены в скрепленных поляризаторах

микротрецинах ПЭТФ при его предварительной деформации в *n*-пропаноле. Естественно, что когда образец достигнет величины этого предварительного растяжения, то все тяжи в нем будут ориентированы, что приведет к ориентационному упрочнению материала микротрецины (это упрочнение проявляется в некотором увеличении модуля на кривых 1–5 рис. 1 перед началом образования шейки), а затем начинается переход материала в макроскопическую шейку. По-видимому в процессе такой деформации механическая энергия расходуется на преодоление сил поверхностного натяжения, возникающих при разобщении фибрилл полимера. Обнаруженные релаксационные явления обусловлены тем, что в деформированном образце идет во времени взаимная перестройка фибрилл, позволяющая уменьшить свободную поверхность, возникающую при разобщении фибрилл под действием механической нагрузки.

Было исследовано влияние скорости деформации на механические свойства ПЭТФ, содержащего различные количества фибрillизованного материала. На рис. 7 представлены результаты растяжения образцов ПЭТФ, предварительно растянутых в *n*-пропаноле до различных степеней удлинения и высушенных в свободном состоянии. Как видно из рис. 7, при малом содержании фибрillизованного материала в полимере высокие скорости деформации позволяют реализовать пик перенапряжений на деформационно-прочностных кривых. Хорошо видно, что механические свойства материала сильно зависят от скорости деформации в исследованном интервале их значений. Как и в случае большинства стеклообразных полимеров, высота пика перенапряжений и значение начального модуля заметно возрастают. При увеличении степени предварительного растяжения в *n*-пропаноле характер скоростной зависимости механических свойств изменяется. Пик перенапряжений не удается реализовать во всем исследованном интервале скоростей растяжения, а влияние скорости деформации на механические свойства заметно падает. Наконец, предварительное растяжение образца в среде на 150% дает идентичные кривые растяжения. Нечувствительность материала к скорости деформации в исследованном интервале свидетельствует о весьма высокой скорости релак-

сационных процессов, сопровождающих процесс деформации, не характерной для полимерных стекол. На рис. 7 обращает на себя внимание тот факт, что хотя, как мы полагаем, до начала образования шейки происходит разворачивание и взаимная ориентация фибрилл, форма кривых на этом участке заметно различна для образцов, предварительно вытянутых в *n*-пропаноле до разных степеней удлинения. Следовательно, механические свойства растрескенного ПЭТФ могут зависеть не только от общего количества фибрillизованного материала, но также и от длины микротяжа, поскольку последняя растет с увеличением ширины микротрещины,

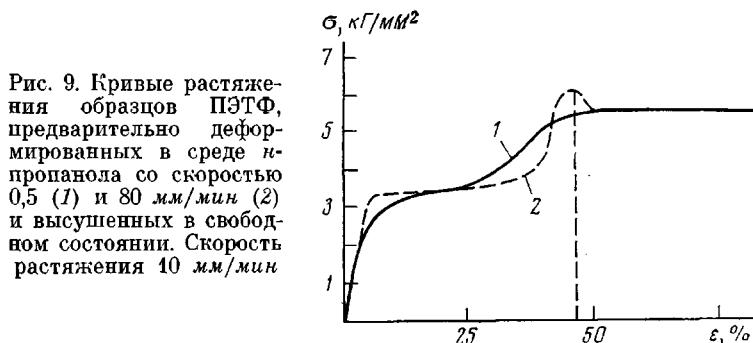


Рис. 9. Кривые растяжения образцов ПЭТФ, предварительно деформированных в среде *n*-пропанола со скоростью 0,5 (1) и 80 мм/мин (2) и высушенных в свободном состоянии. Скорость растяжения 10 мм/мин

т. е. с увеличением степени предварительного растяжения в среде. Для проверки этого были исследованы образцы ПЭТФ, предварительно деформированные в среде *n*-пропанола до одних степеней растяжения, но с различными скоростями. Как видно из рис. 8, при увеличении скорости растяжения число микротрещин в образцах, растянутых до одной степени удлинения, заметно возрастает. Это означает, что в данном случае деформация приводит к образованию микротрещин различной ширины, содержащих тяжи различной длины. При исследовании механических свойств образцов, полученных таким образом, оказалось (рис. 9), что механические свойства образца, имеющего короткие фибрillы, существенно отличаются от таковых для образца с длинными фибрillами. Несмотря на то, что как и следовало ожидать, переход в шейку обоих образцов наблюдается одновременно (начало образования шейки отмечено пунктиром), в случае образца с короткими фибрillами кривая имеет пик перенапряжений, более высокое напряжение, соответствующее началу разворачивания фибрill, и более резкий подъем, обусловленный ориентационным упрочнением перед образованием шейки (рис. 8, а). Вид такой кривой похож на кривые рис. 7, соответствующие малым значениям предварительного растяжения в среде, в то время как вид рис. 8, б соответствует кривым, полученным при больших степенях предварительного растяжения в среде. Эти данные позволяют заключить, что если степень предварительного растяжения в среде обуславливает в первую очередь порог образования шейки, то скорость предварительного растяжения оказывает существенное влияние на механическое поведение полученного материала.

Другой важной особенностью растресканных образцов является их способность к образованию шейки, обладающей специфической структурой. На рис. 10 представлены фотографии образцов ПЭТФ, растянутых на воздухе без предварительного растяжения в среде (а) и после предварительного растяжения в *n*-пропаноле (б). Хорошо видно, что растресканный образец способен образовывать четко выраженную шейку, хотя, в отличие от нерастескенного ПЭТФ, участок шейки, как и вся остальная рабочая часть образца, остается молочно-белым. В отличие от шейки нерастескенного ПЭТФ (рис. 11, а), такая шейка не имеет четкой границы (рис. 11, б) и сплошь покрыта темными линиями, расположенные перпендикулярно оси растяжения. Эти линии представляют собой следы

микротрещин, имевших место в образце перед растяжением, и являются причиной помутнения области шейки, показанной на рис. 10. Согласно данным малоуглового рентгеновского рассеяния, такая шейка содержит большое количество микронеоднородностей с поперечными размерами порядка 100–300 Å, ориентированных в направлении оси растяжения (рис. 11, в). Примененная в работе методика регистрации рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами не позволяет обнаружить заметного

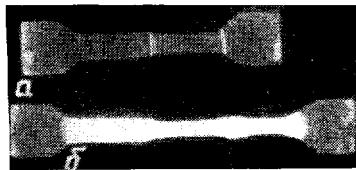


Рис. 10

Рис. 10. Внешний вид образцов ПЭТФ, растянутых на воздухе:
а — исходный ПЭТФ, б — предварительно деформированный в среде н-пропанола и высушенный



Рис. 12

Рис. 12. Сканирующая электронная микрофотография участка шейки образца ПЭТФ, предварительно деформированного в среде н-пропанола на 100%

рассеяния в шейке исходного, перастесканного ПЭТФ. Электронно-микроскопическое исследование участка шейки, полученного при растяжении перастесканного образца ПЭТФ, показывает (рис. 12), что в некоторых местах, по-видимому, до растяжения занятых микротрещинами, имеется большое количество фибрillизованного материала, ориентированного в направлении оси вытяжки и, вероятно, ответственного за наблюдаемое рентгеновское рассеяние под малыми углами.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
3 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Волынский, Т. И. Хециуриани, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., *B16*, 564, 1974.
2. А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., *A17*, 1610, 1975.
3. R. P. Kambour, Macromolec. Rev., *7*, 1, 1973.
4. D. G. Le Grand, R. P. Kambour, W. R. Haaf, J. Polymer Sci., *10*, A-2, 1565, 1972.
5. М. М. Бутолов, Я. В. Генин, В. И. Герасимов, А. М. Дорфман, Д. Я. Цваникин, Приборы и техника эксперимента, 1972, № 1, 199.