

УДК 541.64:539.3

**ХАРАКТЕР ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЯ
В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ ПРИ ЕГО ДЕФОРМИРОВАНИИ
НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ**

*A. Л. Волынский, A. B. Ефимов,
A. A. Рыжков, H. Ф. Бакеев*

Показана возможность развития вынужденно-эластической деформации ПММА за счет двух механизмов: собственно ориентации цепей и возникновения и роста микротрешин. Исследовано влияние низкомолекулярных добавок различной степени совместимости с полимером на этот процесс и показано, что плохо совместимые добавки способствуют проявлению второго механизма деформации.

При деформировании многих аморфных полимеров ниже температуры стеклования T_c на их поверхности и в объеме часто наблюдают образование микротрешин [1]. Явление растрескивания являлось предметом многочисленных исследований [2—12]. Было установлено, что микротрешинны ориентированы перпендикулярно направлению приложенной силы и в отличие от истинных трещин, имеющих место в низкомолекулярных твердых телах, содержат ориентированный в направлении действующей силы полимерный материал, а также микропустоты.

Цель данной работы — исследование процесса растрескивания ПММА в режиме растяжения с постоянной скоростью, а также изучение влияния различных низкомолекулярных жидкых добавок на этот процесс.

Исследовали два образца ПММА: высокомолекулярный с $M=1,6 \cdot 10^6$ ($[\eta]=6,4$ в бензоле) и низкомолекулярный (дакрил) с $M=130\,000$. В качестве низкомолекулярных добавок использовали полиэтилсиликсановую жидкость ПЭС-5 (ГОСТ 13004-67) и ряд диэфирных кислоты: диметилфталат (ДМФ) (ГОСТ 8728-66, т. кип. $280^\circ/734$ тор), дигидрофталат (ДБФ) (ГОСТ 8728-66, т. кип. $160^\circ/2$ тор), дидодецилфталат (ДДФ) (ГОСТ 8728-66; т. кип. $246^\circ/2$ тор).

Образцы для механических испытаний готовили в виде пленок толщиной 100—120 мкм из 1%-ного раствора ПММА в хлороформе. Добавки вводили в раствор полимера (хлороформ являлся общим растворителем). Полученные растворы выливали на целлофановую подложку и высушивали при комнатной температуре в течение 3 суток. Затем пленки сушили в вакууме, постепенно повышая температуру до 120° , в течение 1 недели до постоянного веса. Образцы для механических испытаний вырубали при 100° и для снятия внутренних напряжений отжигали при 130° . Деформирование пленок проводили на динамометре типа Поляни при постоянной скорости растяжения 0,5 мм/мин в интервале температур 20—100°. Термостатирование осуществляли с точностью $\pm 1^\circ$. T_c определяли на специальных пленочных динамометрических весах [13] при нагрузке 10 Г/мм^2 . Морфологию микротрешин, возникающих на поверхности ПММА, изучали в электронном микроскопе JEM-7 методом реплик. Некоторые образцы исследовали также в сканирующем электронном микроскопе HSM-2A при ускоряющем напряжении 25 кВ под углом 30° . Оптические исследования проводили с помощью поляризационного микроскопа МИН-8.

В качестве пластификаторов были выбраны вещества как хорошо совместимые с ПММА, так и ограниченно совместимые с ним. О совместимости можно судить по изменению T_c ПММА при введении в него различных количеств пластификатора, а также по мутности получаемых

пленок. Как видно из рис. 1, в случае хорошо совместимого пластификатора T_c падает монотонно в широком интервале концентраций, в то время как в случае ограниченно совместимых пластификаторов T_c вначале падает, а затем перестает зависеть от концентрации пластификатора. Пленка становится мутной и имеет гетерогенную структуру, обусловленную выделением пластификатора в отдельную фазу. В дальнейшем для краткости мы будем называть пластификаторы, ограниченно совместимые с полимером, «плохими», а хорошо совместимые — «хорошими».

На рис. 2 приведены кривые зависимости предела вынужденной эластичности $\sigma_{\text{в.э.}}$ от температуры для чистого и пластифицированного ПММА. Видно, что наклон кривых $\sigma_{\text{в.э.}} - T$ увеличивается при введении в полимер

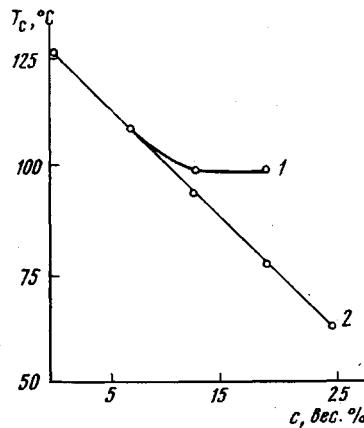


Рис. 1

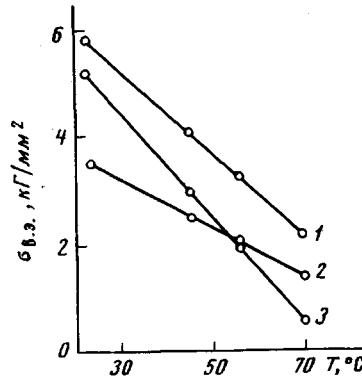


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость T_c ПММА от концентрации ДДФ (1) и ДБФ (2)

Рис. 2. Зависимость предела вынужденной эластичности от температуры для ПММА (1), ПММА+13% ДДФ (2) и ПММА+13% ДБФ (3)

хорошего пластификатора (в данном случае ДБФ), в то время как в случае введения в полимер плохого пластификатора наклон заметно уменьшается. Интересно отметить, что при деформировании систем, содержащих плохой пластификатор, происходит сильное помутнение образцов даже при небольших значениях удлинения ($\sim 5\%$) за счет интенсивного образования микротрещин. Деформирование таких образцов до высоких значений удлинения приводит к столь интенсивному растрескиванию материала, что отдельные трещины оказываются неразличимыми в оптическом микроскопе. Однако в сканирующем микроскопе (рис. 3, а) отчетливо видно, что в этом случае вся поверхность покрыта микротрещинами. Повидимому, значительная часть материала переходит в таких образцах в ориентированное состояние в результате растрескивания. Появление микротрещин тесно связано с ником перенапряжений на деформационно-прочных кривых; на прямолинейном участке кривых микротрещин не удавалось обнаружить во всех исследованных образцах. Отметим, что образцы, содержащие плохой пластификатор, деформировались как единое целое без образования шейки, в то время как чистый ПММА и пластифицированные ДМФ и ДБФ обнаруживали тенденцию к образованию шейки, т. е. давали сужение в центральной части деформируемых образцов. На рис. 4 приведены изотермы деформации для систем, содержащих ДБФ, ДДФ и чистый ПММА при комнатной температуре. Видно, что при одинаковой весовой концентрации образцы, содержащие плохой пластификатор, деформируются лучше, чем образцы, содержащие хороший пластификатор и чистый ПММА, хотя, как видно из рис. 1, T_c образцов

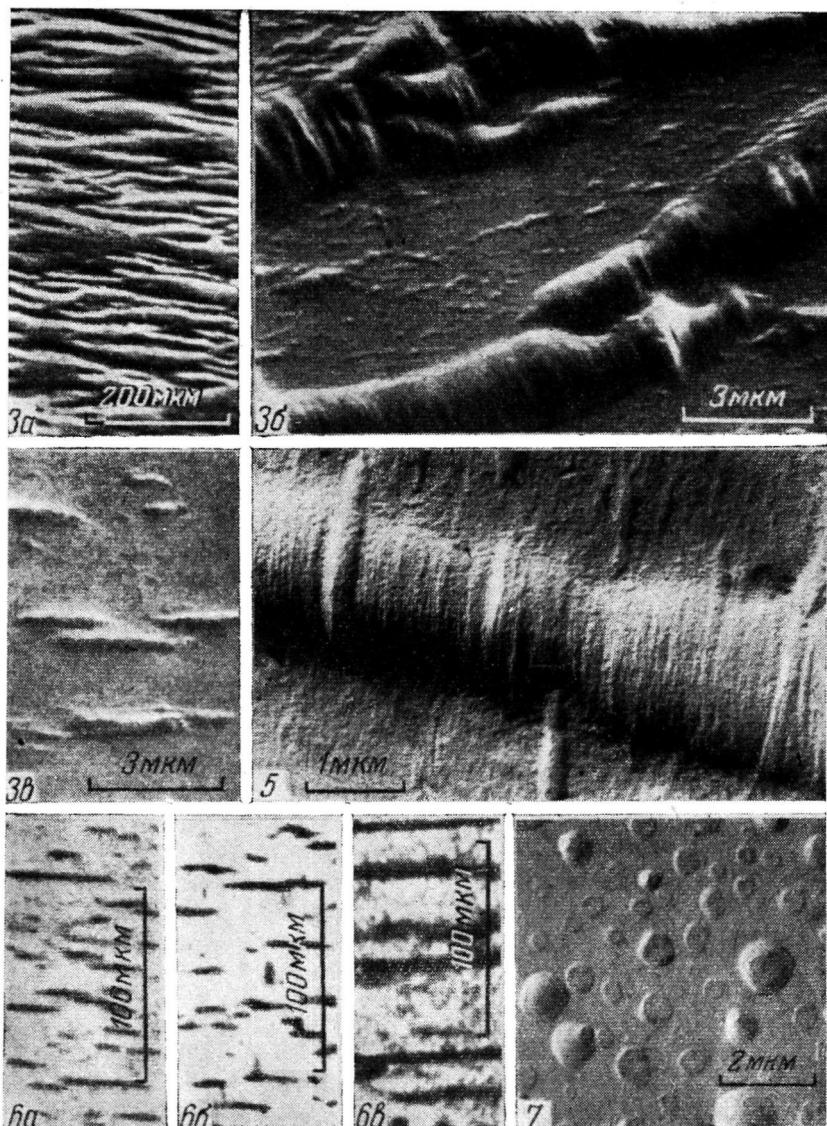


Рис. 3. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПММА, содержащих 20 (а) и 15% ДДФ (б) и 25% ДМФ (в), растянутых при 70° на 125 (а) и 100% (б, в)

Рис. 5. Фибриллярная структура микротрешины на поверхности образца ПММА, растянутого при 70° на 150%

Рис. 6. Оптические микрофотографии ПММА (а), ПММА+10% ДБФ (б) и ПММА+6% ПЭС=5 (в), деформированных при 70° на 150%

Рис. 7. Электронная микрофотография реплики с поверхности пленки ПММА, полученной испарением 1%-ного раствора в хлороформе

с хорошим пластификатором ниже, чем для образцов, содержащих плохой пластификатор, для данной концентрации. Однако при более высоких температурах образцы, содержащие хороший пластификатор и чистый ПММА, начинают деформироваться значительно лучше, чем образцы, содержащие плохой пластификатор, т. е. процесс деформации полимера, содержащего плохой пластификатор, значительно меньше зависит от тем-

пературы по сравнению с чистым полимером и тем более с полимером, содержащим хороший пластификатор. Приведенные выше экспериментальные данные позволяют предположить, что мы имеем дело с двумя различными механизмами развития вынужденной эластической деформации. В первом случае (хороший пластификатор и чистый ПММА) преобладает развитие однородной вынужденной эластической деформации с образованием шейки без существенного нарушения сплошности материала, а во втором развитие деформации связано в основном с интенсивным возникновением и ростом микротреции, содержащих высококоориентированный материал (рис. 5). Отметим, что характер деформационно-прочностных кривых в обоих случаях сходен, т. е. имеется пик перенапряжений и протяженное плато вплоть до разрыва. В обоих случаях наблюдается полная усадка образцов при отжиге выше T_c , причем восстановление их размеров сопровождается исчезновением микротреции.

Для выяснения особенностей образования микротреции в чистом и пластифицированном ПММА было проведено микроскопическое исследование образцов. Как видно из рис. 6, характер развития поверхностных микротреций в случае чистого ПММА и ПММА, содержащего хороший и плохой пластификаторы, заметно различен. В присутствии хорошего пластификатора образуются короткие микротреции $\sim 10\text{--}40\text{ }\mu\text{м}$, несмотря на значительную деформацию (до 150%). В чистом ПММА наряду с короткими микротрециями могут развиваться и значительно более длинные — до 80–90 мкм и, наконец, в присутствии плохого пластификатора возникают микротреции, достигающие в длину многих сотен микрон, т. е. в этом случае их рост сильно облегчен.

Для детального исследования морфологии микротреции использовали электронную микроскопию. Из рис. 7 видно, что на поверхности пленки ПММА имеются шарообразные углубления, образующиеся, вероятно, вследствие ухода растворителя при сушке образцов в вакууме. Как видно из рис. 8, а, изменение их формы может характеризовать степень деформированности материала между трещинами. В случае непластифицированного ПММА, растянутого при 70° на 150% (рис. 8, б), имеется много микротреций небольшого размера, и происходит заметная ориентация материала между ними, о чем можно судить по изменению формы шарообразных углублений. Аналогичная картина наблюдается и в случае деформирования ПММА, содержащего хороший пластификатор, причем в этом случае микротреции становятся мельче. Из рис. 3, б видно, что в случае деформации ПММА, содержащего плохой пластификатор, число микротреций в образце уменьшается, однако размеры их сильно возрастают и микротреции раскрываются шире. Еще сильнее этот эффект проявляется при использовании ПЭС-5 (рис. 9), хотя в этом случае образец деформируется до меньших значений удлинения. В случае плохих пластификаторов (рис. 3, б и 9) шарообразные углубления, присутствующие на исходной пленке, почти не меняются по форме, что свидетельствует о том, что основной вклад в развитие вынужденной эластической деформации вносит процесс развития микротреции, ширина которых в этом случае может достичь несколько микрон. Таким образом явление вынужденной эластической деформации включает как процесс перехода полимера в шейку, так и процесс растрескивания.

Аналогичные результаты получены при исследовании низкомолекулярного ПММА — дакрила, пластифицированного ДДФ. Этот пластификатор в отличие от ПЭС-5 при небольших концентрациях совместим с ПММА и,

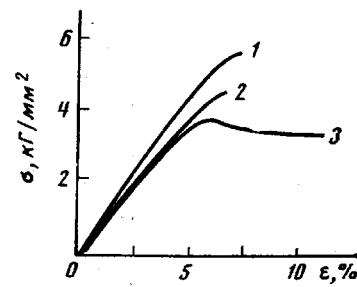


Рис. 4. Деформационно-прочностные кривые ПММА (1), ПММА + 15% ДБФ (2) и ПММА + 15% ДДФ (3)

как видно из рис. 10, не меняет в заметной степени наклон кривых зависимости $\sigma_{\text{в.э}}$ от температуры. Когда концентрация ДДФ превысит предел совместимости, который можно оценить из рис. 1 как $\sim 7\%$, характер зависимости $\sigma_{\text{в.э}}$ от температуры заметно изменяется, и главную роль в процессе развития вынужденной эластичности начинает играть развитие трещин.

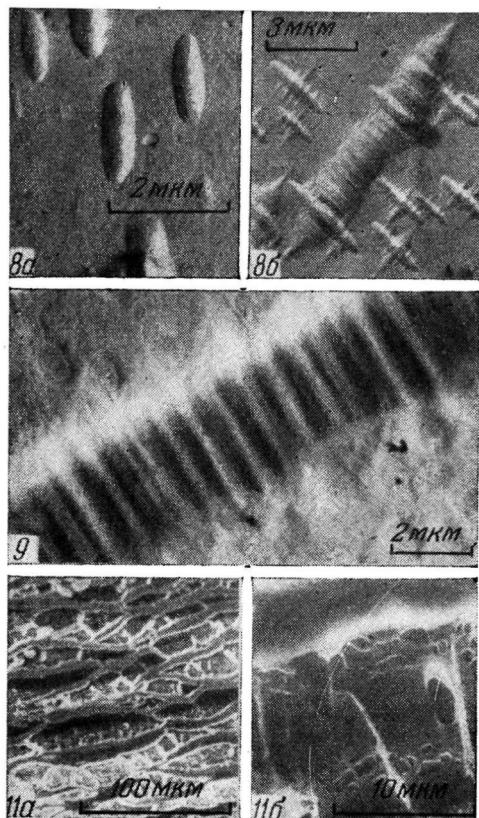


Рис. 8. Электронная микрофотография реплики с поверхности пленки ПММА, растянутой при 70° на 100 (а) и 150% (б)

Рис. 9. Электронная микрофотография реплики с поверхности пленки ПММА, содержащей 6% ПЭС-5, деформированной на 50% при 70°

Рис. 11. Сканирующие электронные микрофотографии образцов дакрила, содержащих 6% ПЭС-5, деформированных при 95° на 100% (пояснения в тексте)

Необходимо отметить, что для развития деформации по второму механизму, по-видимому, необходимо наличие пластификатора в свободном состоянии. Выделение пластификатора перестает в этом случае влиять на T_c (рис. 1), но продолжает оказывать сильное влияние на механические свойства полимера. На рис. 11 представлены электронные микрофотографии образца дакрила, содержащего 6% ПЭС-5 и деформированного на 100% при 95° . Как видно из рис. 11, а, процесс развития микротрещин в этом случае настолько облегчен, что они достигают макроскопических размеров и полностью покрывают всю поверхность образца. Материал, не включенный в микротрещины, составляет лишь незначительную часть полимера и практически неориентирован (рис. 11, б), так как шарообразные углубления на его поверхности полностью сохранили свою форму. Таким образом, в данных условиях

100%-ную деформацию образца ПММА удается осуществить исключительно через развитие микротрещин.

В работе [14] сделаны попытки оценить изменение энергии активации процесса холодной вытяжки по схеме Эйринга для полистирола, ПММА и поликарбоната при действии на них растворителей, способных вызывать образование микротрещин. Наблюдалось резкое снижение энергии активации этого процесса, что может свидетельствовать об изменении механизма деформации. Как видно из рис. 2 и 10, в нашем случае процесс развития вынужденной эластической деформации слабо зависит от температуры при наличии в системе достаточных количеств плохого пластификатора, что может быть связано с уменьшением энергии активации процесса за счет вклада, вносимого развитием микротрещин.

Оба процесса включают диссипацию энергии деформации через некоторый вид вязкого течения, а процесс образования микротрещин включает также и свободную энергию образования новой поверхности при возникновении микропустот. Как известно [15, 16], вещество микротрешины построено таким образом, что примерно половину ее объема занимает высокоориентированный материал, а половину — микропустоты, ориентированные в направлении оси вытяжки, т. е. процесс образования микротрещин должен облегчаться в присутствии нарушений сплошности материала. Введение в полимер плохо совместимого вещества, как мы видели, приводит к созданию микрогетерогенной системы, что должно благоприятствовать образованию зародышевых микропустот и, следовательно, способствовать образованию микротрещин. Однако действие плохого пластификатора этим не ограничивается, поскольку, как видно из представленного выше экспериментального материала, такой пластификатор сильно облегчает рост микротрещин. Известно [17], что многие вещества способны вызывать образование микротрещин в полимерах как под действием нагрузки, так и в ее отсутствие, причем такие вещества не являются в данных условиях растворителями для данного полимера [18], хотя и должны его смачивать [14]. Все это позволяет заключить, что присутствие в полимере микрофаз несовместимого, но смачивающего вещества должно способствовать развитию микротрещин в полимере, по-видимому, по механизму эффекта Ребиндера, снижая поверхностную энергию образования новой поверхности (микропустот) внутри микротрещин, и тем самым способствовать развитию вынужденной эластической деформации в большей степени по второму механизму. Введение в полимер хорошего пластификатора в отличие от случая, рассмотренного выше, приводит к увеличению однородности системы, что должно препятствовать интенсивному развитию микротрещин, в связи с этим процесс деформации происходит более однородно без существенного нарушения сплошности материала, с образованием шейки.

Таким образом, представленные экспериментальные данные позволяют заключить, что деформация аморфного полимера ниже T_c является сложным процессом, включающим в себя как развитие шейки по образцу в целом, так и ориентацию материала в микротрешинах. Последний процесс, в свою очередь, зависит от температуры, величины напряжения и скорости деформации, природы и концентрации пластификатора, что необходимо учитывать при расчете энергетических и структурных параметров процесса вынужденной эластической деформации.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

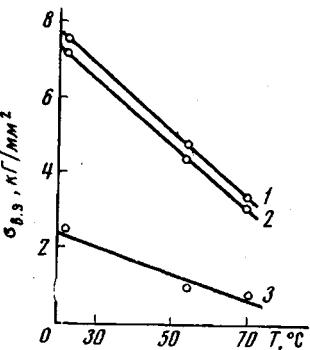


Рис. 10. Зависимость $\sigma_{b,3}$ от температуры для дакрила (1), дакрила + 2,5% ДДФ (2) и дакрила + 25% ДДФ (3)

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Лазуркин, Диссертация 1954.
 2. B. Maxwell, L. F. Rahm, Industr. and Engng Chem., 41, 1988, 1949.
 3. E. W. Russel, Nature, 165, 91, 1950.
 4. C. C. Hstao, I. A. Sauer, J. Appl. Phys., 21, 1071, 1950.
 5. В. Р. Регель, Ж. техн. физики, 24, 287, 1951.
 6. В. Р. Регель, Ю. Н. Недошивин, Ж. техн. физики, 23, 1333, 1953.
 7. М. И. Бессонов, Е. В. Кувшинский, Физика твердого тела, 3, 950, 1961.
 8. М. И. Бессонов, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 1, 1561, 1959.
 9. O. K. Spurr, W. D. Niegisch, J. Appl. Polymer Sci., 6, 585, 1962.
 10. R. P. Kambour, Polymer, 5, 143, 1964.
 11. R. P. Kambour, J. Polymer Sci., A2, 4159, 1964.
 12. R. P. Kambour, J. Polymer Sci., A2, 4165, 1964.
 13. Ю. А. Равлина, Ю. М. Малинский, С. В. Якубович, Лакокрасочные материалы и их применение, 1961, № 6, 31.
 14. J. Narisawa, J. Polymer Sci., 10, A-2, 1789, 1972.
 15. R. P. Kamour, A. S. Holik, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1393, 1969.
 16. D. G. LeGrand, R. P. Kamour, W. R. Haaf, J. Polymer Sci., 10, A-2, 1565, 1972
 17. M. Ensanian, Nature, 193, 161, 1962.
 18. P. J. Vincent, S. Raha, Polymer, 13, 283, 1972.
-