

УДК 541.64:539.3

## О ПРИРОДЕ БОЛЬШИХ ОБРАТИМЫХ ДЕФОРМАЦИЙ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ

*A. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев*

Исследованы процессы, происходящие в стеклообразных полимерах при их деформировании в адсорбционно-активных средах. Показано, что при этом стеклообразные полимеры способны к большим обратимым деформациям неэнтропийного характера. Предложен механизм обнаруженного явления.

Ранее [1] мы сообщали о возникновении больших обратимых деформаций в аморфных стеклообразных полимерах. Это явление можно наблюдать в тех случаях, когда полимер подвергают одноосному растяжению в адсорбционно-активных средах. На рис. 1 представлены результаты оценки величин обратимой деформации для ряда полимеров в аморфном состоянии. Из рисунка видно, что величина усадки после деформирования полимера в адсорбционно-активной среде (*n*-пропаноле) достигает 80–99%, т. е. что деформация является практически обратимой. При деформации ПЭТФ и поликарбоната (ПК) на воздухе в них развивается шейка, и величина обратимой деформации в этих условиях составляет ~10% (рис. 1, *a* и *b*, кривые 2). Эти полимеры обнаруживают описанную выше усадку только в процессе удаления среды. Хрупко разрушающиеся на воздухе при небольших значениях деформации полимеры (ПС и ПММА) обнаруживают значительную усадку и во влажном состоянии (рис. 1, *c* и *g*, кривые 2), в то время как в процессе высушивания их усадка достигает практически 100% (кривые 1 рис. 1, *c* и *g*). Экспериментальные данные, полученные на ряде объектов, впервые показали способность полимеров к большим (для ПЭТФ до 200%), практически обратимым деформациям ниже температуры стеклования. Данная работа посвящена выяснению механизма обнаруженного явления.

В работе использовали промышленные пленки аморфного ПЭТФ, аморфного ПК на основе бисфенола А, пленки атактического ПММА ( $M=1,6 \cdot 10^6$ ), полученные испарением из раствора в хлороформе, в которые было введено 20 вес.% дибутилфталата (ДБФ) в качестве пластификатора и ПС. Для изучения усадочных свойств полимеров вырубали образцы в виде двухсторонних лопаток с размерами рабочей части  $20 \times 5$  мм, которые растягивали с помощью ручных подвижных зажимов. Микроскопические исследования проводили с помощью поляризационного оптического микроскопа МИН-8, сканирующего электронного микроскопа HSM-2A и просвечивающего электронного микроскопа JEM-7. В последнем случае использовали метод реплик. В качестве адсорбционно-активной среды использовали *n*-пропиловый спирт марки х.ч. Все эксперименты проводили при комнатной температуре.

При подробном исследовании описанного явления были обнаружены интересные его особенности. Оказалось, что образцы пленок ПЭТФ и ПК, растянутые в адсорбционно-активной среде, практически сохраняют сколь угодно долго свои размеры, если их извлечь из зажимов и оставить в среде.

Однако такие образцы при комнатной температуре обнаруживают практически полную усадку (~90%), идущую с весьма высокой скоростью после удаления среды. Так, в случае ПЭТФ образец толщиной 30 мкм, растянутый в пропаноле на 200%, способен сократиться до первоначальной длины

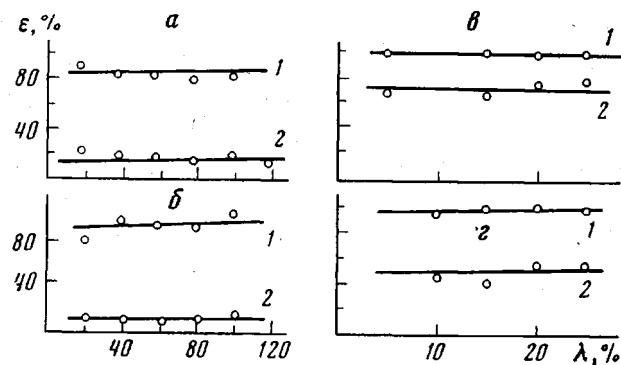


Рис. 1. Зависимость обратимой деформации  $\varepsilon$  от степени вытяжки  $\lambda$  для ПЭТФ (а), ПК (б), ПММА+20% ДБФ (δ) и ПС (ε):

1 (на всех рисунках) — усадка после вытяжки в  $n$ -пропаноле; 2<sub>a</sub> и 2<sub>b</sub> — усадка ПЭТФ и ПК после вытяжки на воздухе; 2<sub>δ</sub> и 2<sub>ε</sub> — усадка влажных образцов ПС и ПММА после вытяжки в  $n$ -пропаноле

в течение ~1 сек., если после вытяжки образец полимера высушить фильтровальной бумагой.

Интересное явление наблюдается также в том случае, если растянутый в среде образец сушить в зажимах, т. е. при сушке зафиксировать его размеры и тем самым предотвратить усадку. Оказалось, что высушенные таким образом образцы не способны к заметной усадке после освобождения их из зажимов.

Возникает вопрос о причинах столь резких различий в механическом поведении полимеров, деформированных в адсорбционно-активных средах и на воздухе. Первое, что следует отметить, это внешние различия таких образцов. На рис. 2 представлены фотографии образцов ПЭТФ, деформированных примерно до одной и той же степени вытяжки на воздухе (а) и в  $n$ -пропаноле (б). Как видно, в первом случае возникает четко выраженная шейка, в то время как во втором — в образце нет тенденции к сужению и он становится мутно-белым из-за наличия большого количества развитых микротрещин. Появление и развитие микротрещин в полимерах при их деформировании в адсорбционно-активных средах является хорошо известным фактом [2]. В работах главным образом Камбура [3–6] показано, что такие микротрещины (craze) в отличие от истинных трещин содержат ориентированный в направлении действующей силы полимер. Последний находится в виде тончайших тяжей толщиной 100–200 Å, разделенных микропустотами с размерами того же порядка. Можно предположить, что наблюдаемые в наших опытах большие обратимые деформации связаны с процессами, протекающими в микротрещинах. Исследование в сканирующем электронном микроскопе образцов ПЭТФ, подвергнутых усадке после вытяжки в адсорбционно-активной среде, т. е. высушенных в свободном состоянии (рис. 3, а\*) и высушенных при фиксации размеров, когда усадка образца предотвращена (рис. 3, б), подтверждает это предположение. Как видно из рис. 3, в процессе усадки развитые микротрещины,

\* На всех микрофотографиях ось растяжения указана стрелкой.

хорошо видные на рис. 3, б, резко уменьшают свою ширину в случае, как указывалось выше, их высушивания в свободном состоянии. Следовательно, обратимая деформация связана в основном с процессами «захлопывания» микротрещин, образующихся при деформации полимеров в адсорбционно-активных средах.

В связи с этим нами были подробно изучены процессы возникновения и развития микротрещин в полимерах и изменения, происходящие с ними при удалении адсорбционно-активной жидкости.

На рис. 4 представлены микрофотографии, полученные при скрещенных поляроидах для одного и того же участка пленки ПЭТФ, растянутой до различных степеней удлинения. Видно, что в образцах по мере развития деформации возникают и развиваются микротрещины, которые обладают сильным двулучепреломлением, очевидно, связанным с наличием внутри них тяжей ориентированного полимерного материала. Увеличение степени вытяжки приводит к заметному росту ширины микротрещин и, следовательно, к увеличению количества материала, перешедшего в вещества микротрещины.

Рис. 2. Внешний вид образцов ПЭТФ после деформации на воздухе (а) и в среде *n*-пропанола (б)

развиваются микротрещины, которые обладают сильным двулучепреломлением, очевидно, связанным с наличием внутри них тяжей ориентированного полимерного материала. Увеличение степени вытяжки приводит к заметному росту ширины микротрещин и, следовательно, к увеличению количества материала, перешедшего в вещества микротрещины.

Если деформированные таким образом образцы высушивать с зафиксированными размерами, то при испарении *n*-пропанола, в среде которого была проведена вытяжка, двулучепреломление внутри развившихся микротрещин постепенно исчезает. Этот процесс весьма своеобразен. Двулучепреломление постепенно гаснет от одного конца микротрещины к другому,

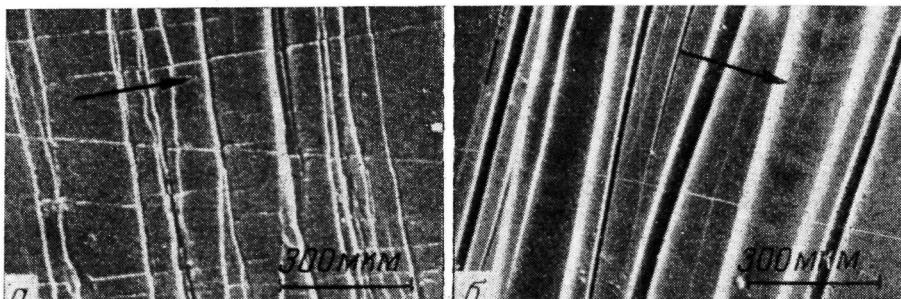


Рис. 3. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, растянутых в среде *n*-пропанола и высушенных в свободном состоянии (а) и при фиксированных размерах (б)

и процесс этот напоминает движение ртути в капилляре термометра. Рис. 5 демонстрирует различные стадии высыхания образца ПЭТФ, деформированного в *n*-пропаноле. Обращает на себя внимание тот факт, что в процессе сушки начинает светиться материал между микротрещинами (рис. 5, в). Это свидетельствует о развитии весьма высоких внутренних напряжений в высыхающем образце, по-видимому, ответственных за усадку.

Возникает вопрос о природе наблюдавших явлений. Как известно, большие обратимые деформации, характерные для высокомолекулярных тел, обусловлены возможностью изменения конформаций макромолекул под действием теплового движения. Такое объяснение для наблюдавшегося эффекта было бы возможно, если бы действие адсорбционно-активной среды сводилось к пластификации полимера. Пластификация может привести к

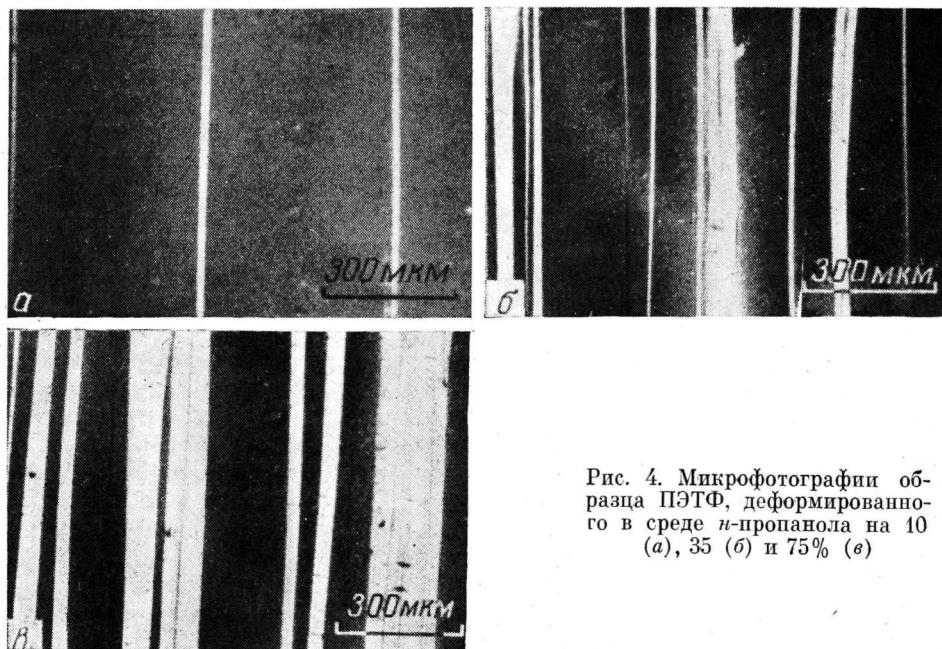


Рис. 4. Микрофотографии образца ПЭТФ, деформированного в среде *n*-пропанола на 10 (a), 35 (b) и 75% (c)

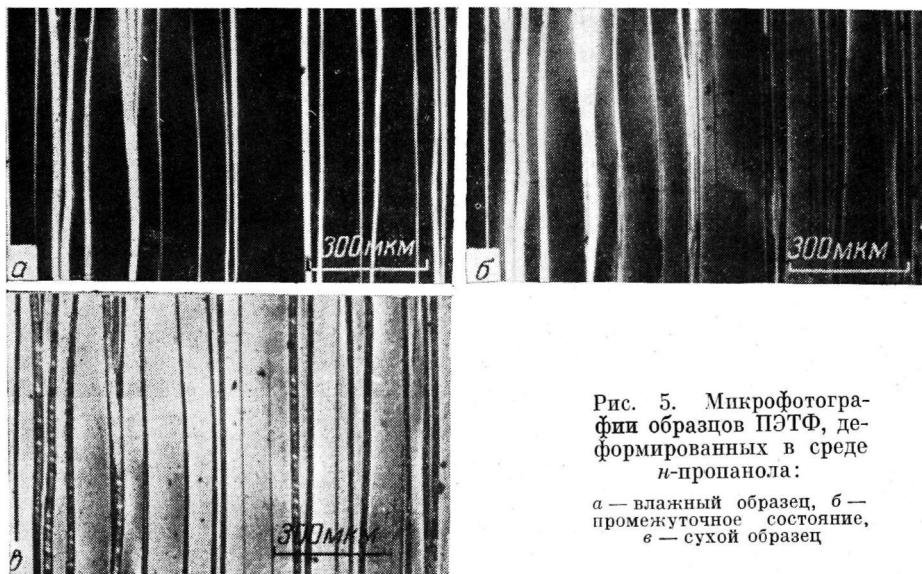


Рис. 5. Микрофотографии образцов ПЭТФ, деформированных в среде *n*-пропанола:

a — влажный образец, б — промежуточное состояние, в — сухой образец

понижению температуры стеклования ниже комнатной и, следовательно, к реализации высокоэластической деформации. Однако ни один из исследованных полимеров заметно не набухает в *n*-пропаноле при комнатной температуре. Проникновение даже небольших количеств растворителя в аморфный ПЭТФ всегда вызывает интенсивную кристаллизацию, как, например, в случае хлороформа. Но даже двухнедельное выдерживание пленок ПЭТФ в *n*-пропаноле не привело к сколько-нибудь заметной его кристаллизации. К тому же вытяжку образцов проводили без предварительного их выдерживания в адсорбционно-активной среде. Другим фактором, который может вызвать усадку полимера, являются капиллярные силы [7]. Последние возникают при появлении вогнутого мениска, образование кото-

рого возможно в процессе испарения жидкости из объема микротрешины и могут быть причиной ее залечивания.

Для исследования возможного влияния вышеописанных факторов нами были изучены усадочные свойства высушенных после деформирования в  $\text{н-пропаноле}$  образцов. С этой целью образцы ПЭТФ растягивали на 75 %

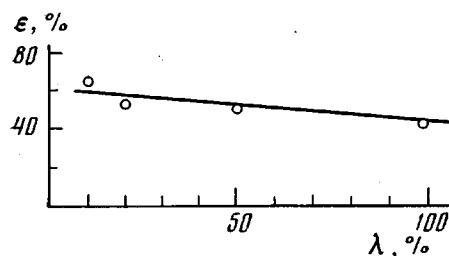


Рис. 6. Зависимость  $\epsilon$  от  $\lambda$  для ПЭТФ на воздухе (предварительно образец был растянут на 75% в  $\text{н-пропаноле}$  и высушен в свободном состоянии)

в среде  $\text{н-пропанола}$ , после чего освобождали из зажимов и высушивали в вакууме. Как было показано выше, в процессе сушки происходила усадка и образцы принимали практически первоначальные размеры. Затем сухие образцы растягивали до различных степеней удлинения на воздухе и определяли величины обратимых деформаций. Результаты этих измерений представлены на рис. 6. Как видно из рисунка, несмотря на полное отсутствие жидкой среды, образцы ПЭТФ обнаруживают весьма большие значения обратимых деформаций, не характерные для полимерных стекол.

Эти эксперименты, указывающие на возможность больших обратимых деформаций в стеклообразных полимерах в отсутствие адсорбционно-активной среды, доказывают, что обнаруженные явления не могут быть обусловлены только локальной пластификацией или капиллярными силами.

Для понимания механизма вышеописанных явлений необходимо подробнее рассмотреть процессы, происходящие при растяжении полимеров в адсорбционно-активных средах. В ряде работ [8, 9] показано, что понижение прочности стеклообразных полимеров при их деформировании в адсорбционно-активных жидких или газообразных средах имеет адсорбционный характер и сопровождается появлением и развитием микротрещин. Другими словами, в основе этих явлений лежит эффект Ребиндера. Под эффектом Ребиндера мы понимаем облегчение деформации и разрушения твердых тел вследствие понижения поверхностной энергии тела, обусловливаемого физико-химическим обратимым влиянием среды и примесей. При последующем удалении среды, снижающей поверхностную энергию, исходные механические свойства материалов восстанавливаются [10]. Цепное строение полимерных молекул вносит важную особенность в трактовку эффекта Ребиндера применительно к стеклообразным полимерам. Дело в том, что даже при деформировании в отсутствие активных сред стеклообразные полимеры способны к ориентации макромолекул, т. е. к изменению исходной структуры, а следовательно, и к изменению механических свойств. Присутствие активной среды, способной сильно понижать поверхностное напряжение полимера, приводит при приложении внешней нагрузки к образованию сверхразвитой поверхности материала, т. е. к образованию специфических микротрещин, края которых соединены тяжами ориентированного полимерного материала. В диаметре такие тяжи имеют 100–200 Å, и расстояния между ними имеют тот же порядок [5, 6]. Приняв плотность полимера равной 1, нетрудно оценить удельную поверхность такого материала, равную 80–140  $\text{m}^2/\text{g}$ . Экспериментальная оценка для ПС дает значение 150  $\text{m}^2/\text{cm}^3$  [6]. После того как в процессе деформации образуется столь высокоразвитая поверхность, первоначальная структура полимера при удалении адсорбционно-активной среды не может восстановиться, поскольку для устранения полученной в процессе деформации ориентации макромолекул внутри тяжей необходим нагрев полимера выше его температуры стеклования. Итак, важной особенностью эффекта Ребиндера применительно к стеклообразным полимерам является создание в процессе деформации структуры нового типа, которая не исчезает при удалении.

адсорбционно-активной среды. Однако удаление активной жидкости приводит к ряду явлений, понять которые позволяет прямое электронно-микроскопическое исследование.

На рис. 7, а показана структура микротрешины на поверхности пленки из ПММА, содержащей 20% дибутилфталата. Образец был деформирован в среде *n*-пропанола и высушен в зажимах для предотвращения усадки.

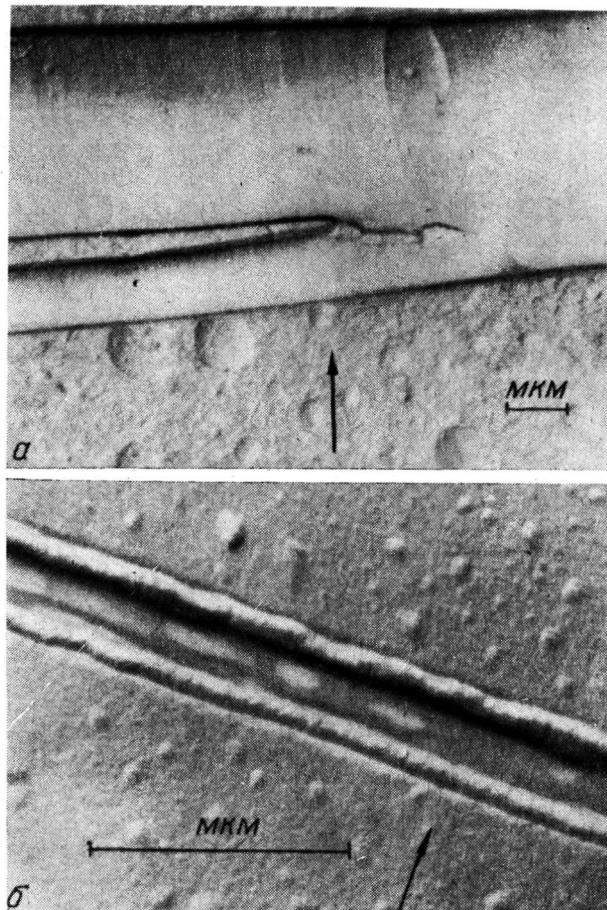


Рис. 7. Электронные микрофотографии образцов ПММА+20% ДБФ, деформированных в среде *n*-пропанола на 25% и высушенных с зафиксированными размерами (а) и в свободном состоянии (б)

Хорошо видна фибриллярная структура микротрешины, причем сама микротрещина представляет собой весьма значительное углубление на поверхности материала, что может быть связано со слипанием отдельных фибрилл, а образовавшееся углубление отражает объем микропустот, имевшийся между фибриллами до высушивания. Возникающее напряжение при таком слипании фибрилл оказывается весьма значительным (до 3 кГ/мм<sup>2</sup> и более) и даже может привести к макроскопическому разрушению образца, которое иногда наблюдали в экспериментах. Рассмотрим теперь случай, когда полимер имеет возможность осуществлять свободную усадку в процессе удаления адсорбционно-активной среды (рис. 7, б). Ширина микротрещин в таких образцах заметно уменьшается. При этом исчезает фибриллярная структура микротрещин, что обусловлено взаимной

дезориентацией отдельных фибрилл, и по краям микротрещин образуются хорошо различимые валики, состоящие из свернувшихся и слипшихся фибрилл полимерного материала.

Схематически весь комплекс изученных явлений можно представить следующим образом (рис. 8). Деформирование стеклообразного полимера в адсорбционно-активной среде приводит к образованию микротрещин, заполненных высокоориентированным и высокодисперсным материалом (рис. 8, а).

Работа по преодолению межмолекулярных сил при диспергировании полимера запасается системой в виде свободной энергии на межфазной поверхности. Избыток свободной энергии делает систему термодинамически неустойчивой. Однако такая система может оказаться агрегативно устойчивой, если понизить ее свободную поверхностную энергию адсорбцией поверхности-активного вещества на границе раздела фаз. Такая устойчивость проявляется в отсутствие усадки образцов, находящихся после деформации в среде *n*-пропанола. Естественно, что удаление поверхности-активной среды делает высокодисперсный материал микротрещины неустойчивым и приводит к его быстрой коагуляции. В зависимости от того, в каких условиях протекает эта коагуляция, можно рассмотреть два случая. При высушивании образца с зафиксированными размерами (рис. 8, б) коагуляция полимера может происходить при слия-

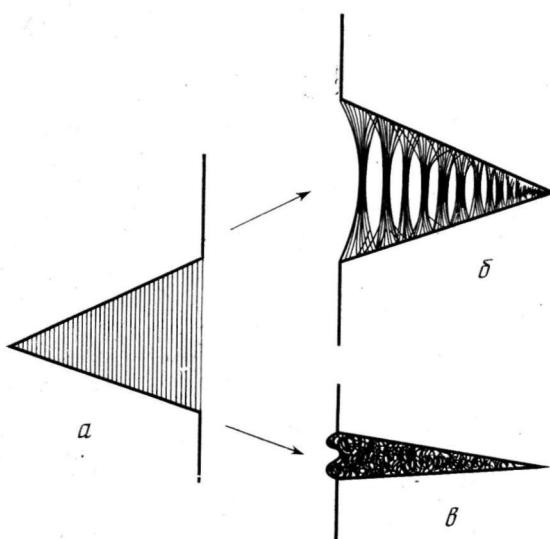


Рис. 8. Схема, иллюстрирующая процесс усадки полимера после его деформации в адсорбционно-активных средах

ние боковых поверхностей отдельных фибрилл. Поскольку усадка в этих условиях невозможна, в образце развиваются значительные напряжения, наблюдаемые экспериментально. Процесс такой коагуляции и показан на рис. 5. Еще более наглядно это явление можно охарактеризовать при его исследовании в неполяризованном свете (рис. 9). Растигнутый в среде влажный ПЭТФ имеет прозрачные микротрещины (рис. 9, а), что связано с сильной разреженностью материала внутри микротрещин, состоящего из очень тонких и поэтому не рассеивающих свет фибрилл, вследствие чего на

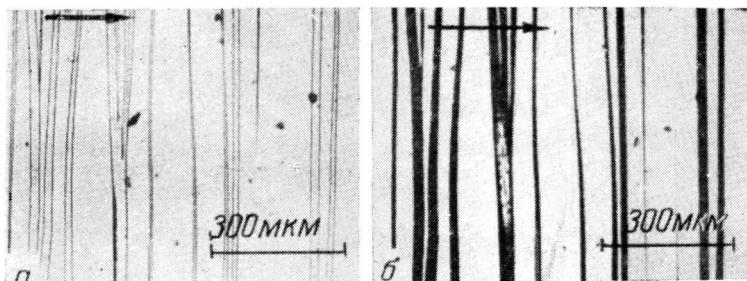


Рис. 9. Микрофотографии образца ПЭТФ, деформированного в среде *n*-пропанола: а — влажный образец, б — сухой образец

пни боковых поверхностей отдельных фибрилл. Поскольку усадка в этих условиях невозможна, в образце развиваются значительные напряжения, наблюдаемые экспериментально. Процесс такой коагуляции и показан на рис. 5. Еще более наглядно это явление можно охарактеризовать при его исследовании в неполяризованном свете (рис. 9). Растигнутый в среде влажный ПЭТФ имеет прозрачные микротрещины (рис. 9, а), что связано с сильной разреженностью материала внутри микротрещин, состоящего из очень тонких и поэтому не рассеивающих свет фибрилл, вследствие чего на

фотографиях видны только контуры микротрещин, при удалении из объема микротрещин н-пропанола высокодисперсный материал коагулирует. Коагуляция приводит к слипанию отдельных фибрилл их боковыми поверхностями, вследствие чего возникают агрегаты фибрилл, имеющие значительно большие размеры, и поэтому способные рассеивать свет (рис. 9, б).

Другим крайним случаем является высушивание образца, находящегося в свободном состоянии (рис. 8, б). В этом случае фибриллы получают возможность сокращать свою поверхность при удалении растворителя не только за счет контактов с соседними фибриллами, но и сворачиваясь. Естественно, что макроскопически это проявляется в наблюдаемой нами усадке образцов. Принципиальным является тот факт, что первоначально заданная при растяжении в среде ориентация макромолекул внутри отдельных фибрилл сохраняется в процессе усадки, поскольку полимер находится в температурной области, существенно удаленной от температуры стеклования (например, для ПК 120°).

Поскольку обнаруженная усадка протекает самопроизвольно, при этом происходит уменьшение свободной энергии системы. Как было отмечено выше, выигрыш в свободной энергии не может быть связан с увеличением энтропии системы за счет увеличения конформационного набора макромолекул, так как в этих температурных условиях подавлена их сегментальная подвижность. С другой стороны, очевидно, что в процессе коагуляции энтропия системы должна падать. Следовательно, обнаруженные большие обратимые деформации не могут быть обусловлены выигрышем в энтропии, а связаны в основном с выигрышем в свободной энергии, обусловленным резким сокращением высокоразвитой поверхности.

Таким образом, представленный экспериментальный материал позволяет заключить, что в присутствии адсорбционно-активных сред деформация полимеров ниже их температуры стеклования приводит к образованию некоторого нового состояния полимерного материала. Этот материал обладает высокоразвитой поверхностью, и важной его особенностью является способность к большим обратимым деформациям неэнтропийного характера.

Авторы выражают благодарность Т. И. Хецуриани за помощь в проведении экспериментов.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
11 VI 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Волынский, Т. И. Хецуриани, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., **B16**, 564, 1974.
2. O. K. Spurr, W. D. Niegish, J. Appl. Polymer Sci., **6**, 585, 1962.
3. R. P. Kambour, Polymer, **5**, 143, 1964.
4. R. P. Kambour, J. Polymer Sci., **A2**, 4159, 4165, 1964.
5. R. P. Kambour, A. S. Holik, J. Polymer Sci., **7**, A-2, 1393, 1969.
6. D. G. Le Grand, R. P. Kambour, W. R. Haaf, J. Polymer Sci., **10**, A-2, 1565, 1972.
7. R. P. Kambour, Macromolec. Revs., **7**, 1, 1973.
8. Е. А. Синевич, Р. П. Огородов, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, **212**, 1383, 1973.
9. H. G. Olf, A. Peterlin, Polymer, **14**, 78, 1973.
10. Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, Физика и химия обработки материалов, 1970, № 2, 60.