

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1981

УДК 541.64:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ПРОЦЕССОВ МИКРОРАСТРЕСКИВАНИЯ С МЕХАНИЧЕСКИМ ПОВЕДЕНИЕМ СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПРИ ЕГО ДЕФОРМАЦИИ В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

Волынский А. Л., Шитов Н. А., Бакеев Н. Ф.

Проведено исследование механических свойств стеклообразного полиэтилентерефталата в ряде жидких адсорбционно-активных сред. Обнаружено, что кривая растяжения полимера в адсорбционно-активной среде содержит информацию об особенностях роста микротрещин, определяющего переход полимера в ориентированное состояние, что позволяет найти скорость роста микротрещин непосредственно из кривой растяжения полимера. Показано, что скорость роста микротрещин контролируется поверхностной активностью жидкой среды, ее вязкостью и молекулярными размерами, определяющими миграцию жидкости в зону активной деформации полимера, а также условиями нагружения.

Исследования последних лет показали, что холодная вытяжка полимеров в адсорбционно-активных средах¹ происходит путем локализованного перехода материала в ориентированное состояние внутри специфических микротрещин [2–4]. На первых этапах растяжения микротрещины рас пространяются перпендикулярно направлению приложенного напряжения и имеют весьма малую (~0,5 мкм) практически постоянную ширину [5, 6]. Ориентированный полимер в виде фибрill толщиной ~100 Å соединяет противоположные стенки микротрещин. Рост таких микротрещин, определяющий переход полимера в ориентированное состояние и его механическое поведение, возможен при условии своевременного доступа жидкой среды в вершину микротрещины (место активной деформации полимера). Поэтому исследованию характера роста микротрещин в полимерах при воздействии на них жидких сред и механических напряжений посвящено большое число работ [7–10]. Однако в этих исследованиях изучали рост микротрещин из вершины искусственного надреза в полимерном образце. Очевидно, что в этих условиях в области вершины надреза создается сложнонапряженное состояние. В связи с этим параметры роста микротрещин невозможно связать с механическим поведением полимера в стандартных условиях, при которых обычно изучают механические свойства материалов, в первую очередь в условиях одноосного растяжения с постоянной скоростью. Данная работа посвящена определению важнейшего параметра микрорастрескивания — скорости роста микротрещин — непосредственно из кривой растяжения полимера в адсорбционно-активной среде, а также выяснению основных факторов, характеризующих параметры роста микротрещин, который определяет в этих условиях развитие неупругой деформации полимера в целом.

¹ Под адсорбционно-активными средами мы понимаем жидкости, способные смачивать полимер, но не вызывающие его заметного набухания при температуре проведения механических испытаний. Подробнее этот вопрос рассмотрен в работе [1].

В работе использовали промышленные пленки неориентированного аморфного ПЭТФ толщиной 0,1–1,5 мм. Исследование механических свойств ПЭТФ в жидкостях проводили на специальном динамометре, описанном ранее [11]. Полимер деформировали в органических растворителях марки х.ч. или ч.д.а. без дополнительной очистки. Вязкость использованных жидкостей определяли с помощью вискозиметра Уббелоде.

Ранее [4] удалось установить определенную взаимосвязь между кривой растяжения стеклообразного ПЭТФ в адсорбционно-активной среде и характером развития в нем микротрещин. Оказалось, что на первом этапе растяжения полимера (до выхода кривой растяжения на плато) происхо-

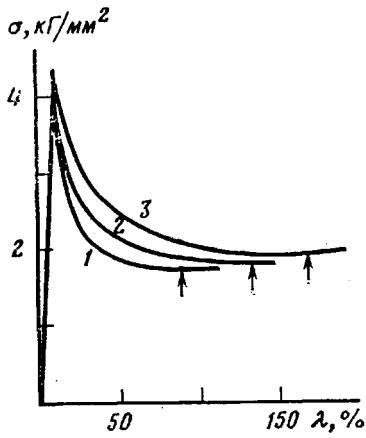


Рис. 1

Рис. 1. Кривые растяжения образцов ПЭТФ толщиной 800 (1), 1190 (2) и 1535 мкм (3) в *n*-гексаноле со скоростью 0,9 мм/мин. Стрелками отмечены места выхода кривых растяжения на плато

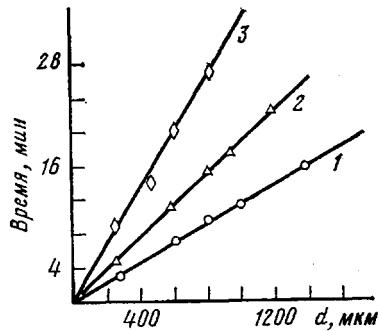


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость времени выхода кривых растяжения ПЭТФ на плато при его деформации в *n*-пропаноле (1), *n*-гексаноле (2) и *n*-деканоле (3) от толщины испытуемого образца. Скорость роста микротрещин 0,41 (1), 0,29 (2) и 0,14 мм²/мин (3). Скорость растяжения 0,9 мм/мин

дит прорастание микротрещин через все поперечное сечение образца. Если верен этот механизм развития микротрещин при растяжении полимера в адсорбционно-активной среде, то вид кривых растяжения должен быть связан с масштабным фактором образца, в первую очередь с его сечением. Поскольку на первом этапе растяжения микротрещины пересекают поперечное сечение образца, то их путь для образцов различного сечения будет неодинаков, что должно отразиться на характере кривой растяжения. На рис. 1 представлены кривые растяжения ПЭТФ для образцов, имеющих различную толщину при их растяжении с постоянной скоростью в *n*-гексаноле при комнатной температуре. Из рисунка следует, что если предел вынужденной эластичности и напряжение стационарного развития деформации практически не зависят от толщины образца, то удлинение, при котором кривая растяжения выходит на плато, закономерно возрастает при переходе от образцов с меньшим поперечным сечением к образцам с большим сечением. Полученный результат подтверждает вывод о механизме роста микротрещин, полученный ранее на основании прямых микроскопических наблюдений [4]. Действительно, если выход кривой растяжения на плато означает, что развивающиеся микротрещины прорвали через все поперечное сечение образца, то время, за которое достигается выход кривой растяжения на плато, характеризует полное время их роста. Очевидно, что чем больше поперечное сечение образца, тем большее время необходимо для того, чтобы микротрещина при прочих равных условиях пересекла его поперечное сечение. В таком случае возникает возможность определения времени прорастания микротрещин через попе-

речное сечение образца непосредственно из кривой растяжения полимера в адсорбционно-активной среде.

Это предположение легко проверить, испытывая образцы полимера различной толщины. На рис. 2 представлены зависимости времени выхода кривых растяжения на плато для образцов ПЭТФ, имеющих различную толщину, при их деформировании в трех нормальных алифатических спиртах. Во всех случаях эти зависимости носят прямолинейный характер, что свидетельствует о независимости скорости роста микротреции от

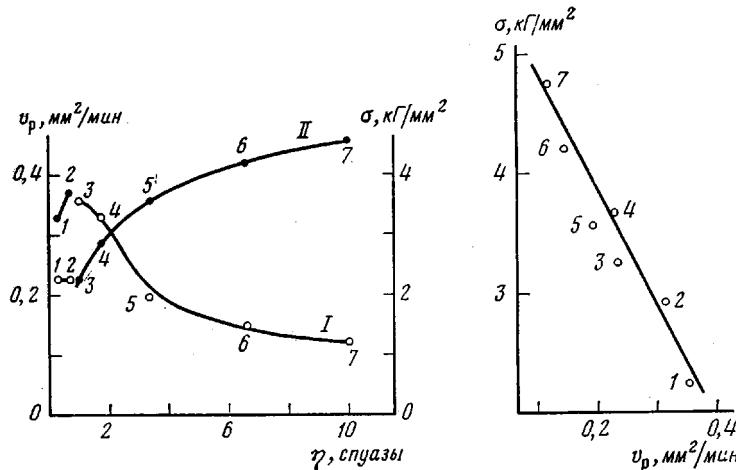


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости роста микротреции v_p (I) и предела вынужденной эластичности σ (II) от вязкости жидкого среды, в которых проводят растяжение ПЭТФ: 1 – н-гексан, 2 – н-декан, 3 – четыреххлористый углерод, 4 – н-бутанол, 5 – н-гептанол, 6 – н-деканол, 7 – этиленгликоль. Скорость растяжения, 1,83 мм/мин, температура 32°

Рис. 4. Зависимость предела вынужденной эластичности от скорости роста микротреции в ПЭТФ при его деформации в четыреххлористом углероде (1), н-бутаноле (2), н-гексане (3), н-декане (4), н-гептаноле (5), н-деканоле (6) и этиленгликоле (7)

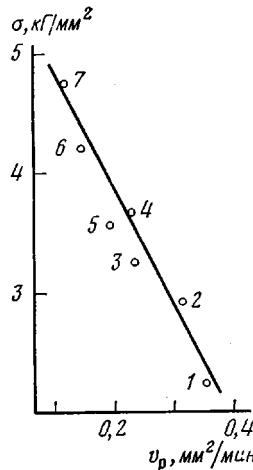


Рис. 4

толщины исследуемого образца. Из наклона зависимостей, представленных на рис. 2, легко определить значение скорости роста микротреции².

Таким образом, рассмотренные данные позволяют полагать, что кривая растяжения полимера в адсорбционно-активной среде содержит информацию об особенностях развития микротреции и может быть использована для оценки скорости их роста.

Из рис. 2 также следует, что скорость роста микротреции в ПЭТФ очень сильно зависит от природы используемой жидкой среды. В связи с этим необходимо выяснить, какие именно свойства жидких сред определяют скорость роста микротреции, а следовательно, и механическое поведение полимера в целом. С этой целью нами было проведено исследование механических свойств ПЭТФ, деформирование которого осуществлялось в нескольких адсорбционно-активных средах. Полученные результаты со-поставлены с известными данными об их свойствах.

На рис. 3 представлена зависимость средней скорости роста микротреции при растяжении ПЭТФ со скоростью 1,83 мм/мин в ряде адсорбционно-активных сред от их вязкости при температуре испытания (32°). Хо-

² Поскольку распространение микротреции осуществляется через поперечное сечение полимера, то правильнее выражать скорость ее роста не в каком-либо одном направлении, как это делали ранее [7–10], что было обусловлено ограниченными возможностями методики исследования, а в виде плоскостной характеристики, получаемой от деления площади поперечного сечения образца на время, за которое его пересекают микротреции.

К статье Волинского А. Л. и др., к стр. 978

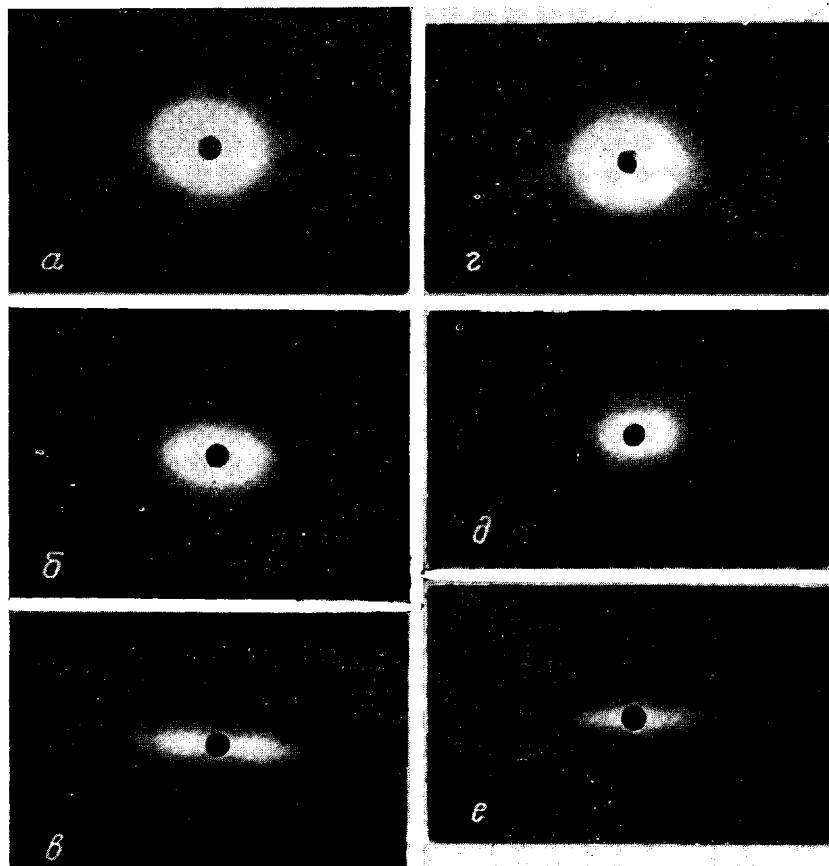
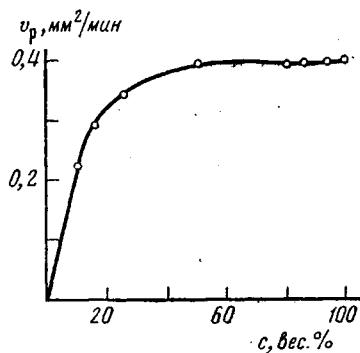


Рис. 3. Малоугловые рентгенограммы образцов ПЭТФ, растянутых на 50 (*a*, *г*), 150 (*б*, *д*) и 300% (*в*, *е*) в *n*-пропаноле и закристаллизованных в той же среде при 85° в течение 1 ч: *а*—*в* — кристаллизация образцов в свободном состоянии, *г*—*е* — с фиксированными размерами; ось растяжения полимера вертикальная

ропо видно, что скорость роста микротрещин, которая в этих условиях обусловливает скорость развития неупругой (вынужденно-эластической) деформации полимера, отчетливо зависит от вязкости используемой адсорбционно-активной среды. Чем выше вязкость адсорбционно-активной среды, тем, следовательно, больше сопротивление, которое она испытывает при миграции в вершину микротрещины, и тем в большей степени затруднен ее рост и наоборот. Поскольку рост микротрещин на первых этапах растяжения определяет механическое поведение полимера в целом, то неудивительно, что и предел вынужденной эластичности полимера (рис. 3, кривая II), как это было показано ранее [12], также во многом

Рис. 5. Зависимость скорости роста микротрещин в ПЭТФ от состава смеси *n*-пропанол – вода, в которой проводят растяжение со скоростью 1,83 мм/мин; c — концентрация *n*-пропанола



определяется кинетическими эффектами. Предел вынужденной эластичности полимера закономерно возрастает с ростом вязкости используемой адсорбционно-активной среды. Из приведенных данных выпадают результаты, относящиеся к действию предельных углеводородов (*n*-гексана и *n*-декана) на механическое поведение ПЭТФ. Этот эффект будет рассмотрен несколько ниже. Из представленных результатов следует, что между скоростью развития микротрещин в адсорбционно-активных средах и пределом вынужденной эластичности полимера существует отчетливая взаимосвязь, что характеризует рис. 4. Полученный результат позволяет сделать вывод, о том, что предел вынужденной эластичности полимера в адсорбционно-активной среде во многом определяется ростом специфических микротрещин, особенности развития которых сильно зависят от природы используемых жидких сред. Эффективность действия жидких сред, которую ранее оценивали по ее влиянию на предел вынужденной эластичности полимера [4, 13], по-видимому, более правильно оценивать по особенностям роста микротрещин.

Из представленных данных также следует, что кинетические эффекты, связанные с транспортом жидкой среды в места активной деформации полимера, могут решающим образом повлиять на его механическое поведение. Однако как было отмечено выше, две из использованных сред не подчиняются закономерностям, представленным на рис. 3. Основное отличие этих сред — их малая вязкость. Как следует из рис. 3, вязкость этих сред существенно ниже вязкости остальных сред, действие которых на механическое поведение ПЭТФ изучено в данной работе. Это обстоятельство позволяет предположить, что для этих сред кинетические эффекты оказываются несущественными. Главное значение в этом случае приобретает собственно адсорбционное взаимодействие полимер — среда. В тех случаях, когда вязкость жидкой среды достаточно велика, кинетический фактор преобладает над другими факторами и определяющим образом влияет на механическое поведение полимера. Как следует из рис. 3, скорость роста микротрещин в ПЭТФ при прочих равных условиях уменьшается при деформировании в ряду жидких алифатических спиртов с ростом их углеводородного радикала. В то же время известно, что при увеличе-

ния числа CH_2 -групп увеличивается их поверхностная активность [14] и интенсивность адсорбционного взаимодействия с ПЭТФ [15].

Для выявления адсорбционного действия жидкой среды на развитие микротрещин необходимо избежать влияния кинетических факторов на процесс деформации полимера. С этой целью было изучено механическое поведение ПЭТФ при его деформировании в смесях *n*-пропанол — вода. Молекулы воды существенно меньше молекул спирта, а вязкость таких смесей даже уменьшается с увеличением содержания воды, что устраивает кинетические и стерические затруднения доступа жидкой среды в зону активной деформации. Адсорбционное действие таких смесей на ПЭТФ.

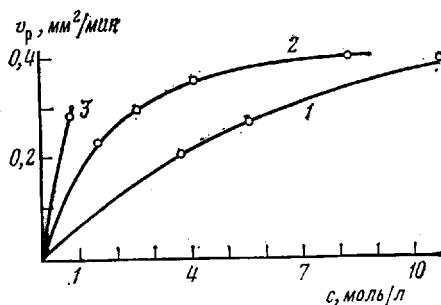


Рис. 6

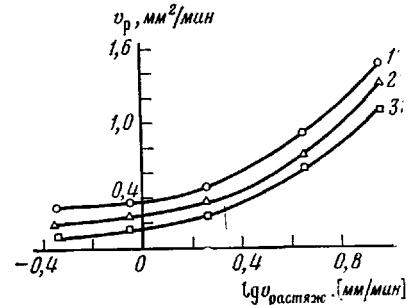


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость скорости роста микротрещин от состава спирт — вода при растяжении со скоростью 1,83 мм/мин в водных растворах этанола (1), *n*-пропанола (2) и *n*-бутилового спирта (3); c — концентрация спирта

Рис. 7. Зависимость скорости роста микротрещин v_p в ПЭТФ от скорости растяжения $v_{растяж}$ в *n*-пропаноле (1), *n*-гексаноле (2) и *n*-деканоле (3)

должно уменьшаться при увеличении содержания воды, поскольку чистая вода не снижает механических характеристик ПЭТФ, и развитие микротрещин при его вытяжке в воде не происходит.

Зависимость скорости роста микротрещин от состава смеси *n*-пропанол — вода представлена на рис. 5. Из рисунка следует, что скорость роста микротрещин практически не зависит от состава смеси в широкой области их соотношений и только при малых концентрациях спирта резко снижается. Нетрудно заметить, что вид зависимости скорости роста микротрещин от концентрации поверхности-активного вещества напоминает изотерму адсорбции. На наш взгляд, такое совпадение не случайно и объясняется следующими причинами. Очевидно, что скорость роста микротрещин должна зависеть от поверхности-активности среды, адсорбирующейся на высокоразвитой поверхности, характерной для их структуры [16]. Пока концентрация спирта велика, его вполне достаточно для образования полного покрытия возникающей поверхности адсорбционным слоем и для максимального облегчения роста микротрещин, а следовательно и деформации полимера в целом. Начиная с некоторой концентрации, активной жидкой среды оказывается недостаточно для полного покрытия поверхности, что приводит к уменьшению скорости роста микротрещин. Этот процесс отражает снижение скорости роста микротрещин в области малых концентраций поверхности-активного вещества, как это видно на рис. 5. Наконец, в чистой воде микротрещины не возникают вовсе, так как деформация осуществляется путем развития шейки, в связи с чем скорость их роста мы принимаем равной нулю.

Еще более убедительное подтверждение адсорбционного механизма облегчения роста микротрещин и деформации полимера в целом было получено при исследовании роста микротрещин в ПЭТФ при его растяжении в ряду алифатических спиртов и их смесей с водой. Эти данные представлены на рис. 6. Хорошо видно, что зависимость скорости роста микротрещин от состава смеси спирт — вода подчиняется известному эмпириче-

скому адсорбционному правилу Дюкло — Траубе. Это означает, что при переходе от низшего гомолога к высшему скорость роста микротрещин будет одинакова, если концентрация высшего гомолога примерно в 3 раза меньше, чем у предыдущего. Этот результат вместе с обнаруженным ранее выполнением правила Дюкло — Траубе при изучении влияния жидких сред на изменение предела вынужденной эластичности [13, 15] свидетельствует о глубоком и сложном влиянии адсорбционных эффектов на механизм деформации полимеров. С другой стороны, он говорит о том, что величина предела вынужденной эластичности полимера в адсорбционно-активной среде тесно связана с ростом микротрещин.

Еще один важный фактор, определяющий механическое поведение полимера в адсорбционно-активной среде, — условия его деформирования. Рассмотрим, как влияют на скорость роста микротрещин условия нагружения полимера. С этой целью мы проводили вытяжку ПЭТФ в разных средах в широком диапазоне скоростей растяжения. Типичные результаты этого исследования представлены на рис. 7, из которого следует, что скорость роста микротрещин нелинейно возрастает с увеличением скорости растяжения. Этот результат соответствует известным лит. данным [7—10], полученным ранее другими способами. Хорошо видно, что кинетический фактор ограничивает скорость роста микротрещин во всем исследованном интервале скоростей растяжения, поскольку чем меньше молекулярные размеры и вязкость среды, тем выше скорость роста микротрещин.

Таким образом, показано, что скорость роста микротрещин, определяющая развитие неупругой деформации полимера в адсорбционно-активной среде, обусловлена адсорбционным взаимодействием полимер — жидкая среда, кинетическими факторами, определяющими доступ молекул жидкой среды в зону активной деформации и условиями нагружения полимера в адсорбционно-активной среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алекскеров А. Г., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. О механизме действия адсорбционно-активных сред на деформацию стеклообразного полиэтилентерефталата. — Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2121.
2. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. О природе больших обратимых деформаций в стеклообразных полимерах. — Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1610.
3. Волынский А. Л., Алекскеров А. Г., Гроховская Т. Е., Бакеев Н. Ф. Особенности механического поведения стеклообразного полиэтилентерефталата, деформированного в жидких адсорбционно-активных средах. — Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2114.
4. Алекскеров А. Г., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. О форме кривой растяжения полиэтилентерефталата в жидких адсорбционно-активных средах. — Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 3, с. 218.
5. Kambour R. P., Holik A. S. Electron microscopy of crazes in glassy polymers; use of reinforcing impregnants during microtomy. — J. Polymer Sci., A-2, 1969, v. 7, № 5, p. 1393.
6. Kambour R. P. A review of crazing and fracture in thermoplastics. — J. Polymer Sci.; Macromolec. rev., 1973, v. 7, p. I.
7. Mai J. M. Fracture initiation and crack propagation of acrylonitrile-butadien-styrene (ABS) in organic solvents. — J. Mater. Sci., 1976, v. 11, № 2, p. 303.
8. Mai J. W., Atkins A. G. Effects of rate, temperature and absorption of organic solvents on the fracture plain and glass-filled poly-styrene. — J. Mater. Sci., 1976, v. 11, № 3, p. 677.
9. Williams J. G., Marshall G. P., Graham J., Zichy E. L. The mechanics of craze grows in the presence of liquids. — Pure Appl. Chem., 1974, v. 39, № 2, p. 275.
10. El-Hakeem H., Marshall G. P., Zichy E. L., Culver L. E. Craze growth and void coalescence in PMMA round notched bars. — J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 19, № 7, p. 3093.
11. Волынский А. Л., Смирнов В. Д., Сточес Р. Н., Герасимов В. И., Алекскеров А. Г., Бакеев Н. Ф. Динамометр для исследования механических свойств полимеров в активных жидкых средах. — Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 940.
12. Волынский А. Л., Алекскеров А. Г., Заварова Т. Б., Скоробогатова А. Е., Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф. Влияние адсорбционно-активных сред и каучукового

- наполнителя на механическое поведение стеклообразного поливинилхлорида.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 845.
13. Синевич Е. А., Огородов Р. П., Бакеев Н. Ф. Адсорбционное влияние жидких сред на механические свойства полимеров.— Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 6, с. 1383
14. Волюцкий С. С. Курс коллоидной химии. 2-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1976, с. 126.
15. Рыжков А. А., Синевич Е. А., Валиотти Н. Н., Бакеев Н. Ф. Изучение закономерностей адсорбционного влияния жидких сред на механические свойства полимеров.— Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 3, с. 212.
16. Волынский А. Л., Логинов В. С., Платэ Н. А., Бакеев Н. Ф. Структура и адсорбционные свойства стеклообразного полиэтилентерефталата, деформированного в адсорбционно-активной среде.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2727.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
21.1.1980

STUDY OF MUTUAL RELATION BETWEEN CRAZING PROCESSES
AND MECHANICAL BEHAVIOUR OF GLASSY POLYETHYLENE
TEREPHTHALATE DURING ITS DEFORMATION
IN ADSORPTION-ACTIVE MEDIA

Volynskii A. L., Shitov N. A., Bakeev N. F.

Summary

The mechanical properties of glassy PETP in some liquid adsorption-active media have been studied. It is shown that the curve of stress-strain this polymer in adsorption-active medium contains the information about features of craze growth determining the transition of a polymer into oriented state. This correlation permits to find the rate of craze growth immediately from the stress-strain curve. The dependence of the rate of craze growth on viscosity, molecular dimensions and surface activity of liquid medium determining the migration of liquid into the zone of active deformation of a polymer, as well as on loading conditions is shown.