

УДК 541.64:539.3

ОБРАЗОВАНИЕ МИКРОТРЕЩИН В ИЗОТАКТИЧЕСКОМ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭТОГО ПРОЦЕССА

Ефимов А. В., Булаев В. М., Озерин А. Н., Ребров А. В.,
Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф.

Методами малоуглового рентгеновского рассеяния и деформационной калориметрии исследован процесс образования и роста микротрецчин в изотактическом полипропилене, обладающем с-текстурой кристаллитов и состоящем из ламелей, расположенных своей длинной осью перпендикулярно оси текстуры. Установлено, что деформация полипропилена вдоль оси текстуры сопровождается образованием большого числа микротрецчин, локализованных в межламелярных областях кристаллического полимера. Показано, что в процессе развития микротрецчин средний диаметр фибрillard, соединяющих стенки микротрецчин, мало изменяется, а величина удельной поверхности растет с увеличением степени растяжения полимера. Установлено, что процесс развития микротрецчин в полипропилене сопровождается значительным возрастанием внутренней энергии полимера, обусловленным образованием высокоразвитой поверхности внутри микротрецчин.

Образование микротрецчин играет большую роль в процессах деформации и разрушения полимерных материалов. При нагружении стеклообразных полимеров в них развиваются специфические микротрецчины (крайзы), стенки которых соединены тяжами ориентированного материала. В настоящее время вопросы, связанные со структурой таких микротрецчин, с процессами их зарождения и развития, привлекают внимание исследователей [1]. Меньше изучены процессы образования микротрецчин в кристаллических полимерах. В ряде работ отмечено возникновение разрывов сплошности субмикроскопического размера (диаметром порядка десятка нанометров) в кристаллических полимерах. Полагают, что при нагружении ориентированных кристаллических полимеров этот процесс сопровождается разрывом большого числа макромолекул [2]. В то же время при деформировании изотропных образцов ПЭ и изотактического ПП в жидких средах, а также при растяжении на воздухе анизотропных образцов ПП, имеющих ламелярную структуру, наблюдали образование микротрецчин, в морфологическом плане имеющих сходное строение со строением микротрецчин, образующихся в стеклообразных полимерах [3, 4]. В данной работе методом малоуглового рентгеновского рассеяния исследован процесс образования микротрецчин в изотактическом ПП. Методом деформационной калориметрии определены тепловые эффекты, сопровождающие этот процесс. Такие исследования позволяют оценить энергетические изменения полимера в процессе микрорастягивания и проанализировать структурные изменения, сопровождающие данный процесс.

В работе использовали пленки ПП толщиной 100–200 мкм, обладающие с-текстурой кристаллитов и состоящие из стопок ламелей, расположенных своей длинной осью перпендикулярно оси текстуры. Эти образцы были получены отжигом ориентированного ПП вблизи температуры плавления полимера. Более подробно методика приготовления таких образцов описана в работе [4]. Ранее было показано, что деформация подобных образцов ПП вдоль оси текстуры осуществляется в основном путем зарождения и последующего развития большого числа микротрецчин, расположенных перпендикулярно направлению растяжения, стенки которых соединяют тяжи ориентированного материала [4]. Исследование энергетических эффектов при деформации проводили на микрокалориметрической установке, описанной ранее [5].

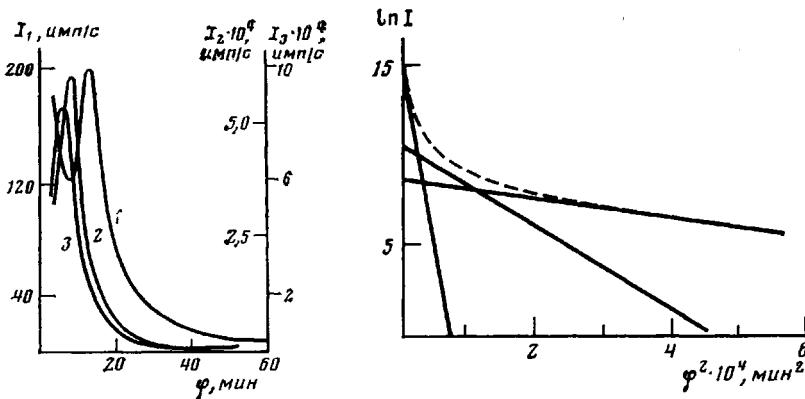


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Меридиональное распределение интенсивности рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами исходного образца (1) и образцов, растянутых на 50 (2) и 100% (3)

Рис. 2. Экваториальное распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния для образца ПП, растянутого на 100% в координатах $\phi^2 - \ln I$

Длина образцов полимера при этих испытаниях составляла 20–40 мм. Скорость деформирования 5 мм/мин. Структуру образцов ПП изучали с помощью малоугловой камеры КРМ-1 со щелевой коллимацией пучка. Угловое разрешение – 4 угл. мин.

Ранее было показано, что фоторентгенограмма при точечной коллимации пучка растянутого образца ПП состоит из интенсивного каплевидного рефлекса, расположенного вдоль направления растяжения, т. е. нормально плоскости микротреции и более длинного, но менее интенсивного «штриха», вытянутого в экваториальном направлении. Появление интенсивного меридионального рассеяния вызвано разностью электронных плотностей между материалом микротреции, расположенных перпендикулярно направлению растяжения, и полимерной матрицей. Рассеяние в виде штриха, вытянутое в экваториальном направлении, обусловлено фибриллами, ориентированными в направлении растяжения, соединяющими стенки микротреции.

Кривые распределения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния исходного и растянутых образцов ПП, снятые в меридиональном направлении, характеризуются наличием интерференционных максимумов (рис. 1). Величину большого периода, т. е. среднего расстояния между неоднородностями, определяли по формуле $L = \lambda / \Phi_{\max}$, где Φ_{\max} – угол, соответствующий максимуму кривой. Распределения интенсивности для исходных и растянутых образцов ПП в экваториальном направлении носят диффузный характер. Анализ фоторентгенограмм показывает, что в области малых углов $\phi < 10-13$ угл. мин при съемке в экваториальном направлении в интенсивность регистрируемого рассеяния определяющий вклад вносит меридиональная составляющая. Однако азимутальная протяженность этой составляющей быстро уменьшается с увеличением ϕ , и в области углов $\phi > 15$ угл. мин можно считать, что экваториальное распределение интенсивности определяется только поперечными размерами и взаимным расположением фибрилл, заполняющих микротреции.

Для оценки структурных параметров фибрилл, соединяющих стенки микротреции, из кривой экваториального рассеяния вычитали рассеяние, обусловленное меридиональной составляющей, и в дальнейшем анализировали разностное рассеяние. Разделение составляющих проводили в координатах Гинье $\phi^2 - \ln I$ (рис. 2), полагая, что суммарное рассеяние аддитивно складывается из соответствующих составляющих. Учитывая, что меридиональная составляющая не вносит существенного вклада в общую кривую рассеяния при $\phi > 15$ угл. мин, считали, что кривая с большим наклоном на рис. 2 отражает вклад этой составляющей в экваториальное рассеяние. Кривые распределения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния, снятые в экваториальном направлении, были использованы для оценки ряда параметров микротреции, образующихся при растяжении ПП.

В работе [6] было показано, что рассеяние от системы фибрилл, расположенных параллельно друг другу в области достаточно больших углов рассеяния, описывается соотношением

$$I(\phi) = \frac{\lambda^3 N l d}{4 \pi^2 \phi^3} (\Delta \eta)^2, \quad (1)$$

где N – число фибрилл в единице объема, l и d – длина и диаметр фибрилл соответственно, $\Delta \eta$ – электронная плотность полимера в фибрилле, λ – длина волны рентгеновского излучения, I – интенсивность, ϕ – угол рассеяния при щелевой коллимации пучка. Из соотношения следует, что произведение $I \phi^3 = K$ в области достаточно больших углов рассеяния должно быть величиной постоянной.

Инвариант кривой малоуглового рентгеновского рассеяния от системы параллельных фибрилл $Q = \frac{2\pi}{\lambda^2} \int_0^\infty I(\varphi) \varphi d\varphi$ определяется объемной концентрацией фибрилл в микротрециице c и не зависит от размеров фибрилл

$$Q = c(1-c) V_t (\Delta\eta)^2, \quad (2)$$

где V_t – объемная доля материала, занятая микротрецинами. Учитывая, что $V_t = \frac{Nd^3\pi l}{4c}$, получим

$$d = \frac{\lambda^3}{\pi^3(1-c)} \cdot \frac{Q}{K} \quad (3)$$

Величину c определяли из соотношения $c=1/\lambda_\Phi$, где λ_Φ – степень деформации полимера в фибрилле. В работе [6] это уравнение было использовано для оценки диаметра фибриллы микротрецины поликарбоната и ПММА. При этом принималось, что степень деформации полимера в фибрилле соответствует степени деформации полимера в шейке.

Следует отметить, что если измерение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния проведено в абсолютных единицах и независимым методом определена величина удельного объема растянутого полимера, то степень деформации полимера в фибрилле микротрецины можно оценить из данных малоуглового рентгеновского рассеяния. Если при относительной деформации образца ε приращение его удельного объема составляет $\Delta V/V_0$ (V_0 – удельный объем недеформированного полимера), то объем фибриллярных элементов, соединяющих стеки микротрецины, составит $\alpha\varepsilon/(\lambda_\Phi - 1)$, где $\alpha = \Delta V/V_0\varepsilon$, а их общая длина $\alpha\varepsilon\lambda_\Phi/(\lambda_\Phi - 1)$. Тогда объемная доля полимера, занятая микротрецинами, составит $V_t = \alpha\varepsilon\lambda_\Phi/(\lambda_\Phi - 1)(\varepsilon + 1)$. Учитывая, что $c = k/\lambda_\Phi$, где $k = \frac{\varepsilon + 1}{\alpha\varepsilon + 1}$, и подставляя эти значения в уравнение (2), получаем соотношение, позволяющее определить λ_Φ

$$\frac{2\pi}{\lambda^2} \int_0^\infty I(\varphi) \varphi d\varphi = (\Delta\eta)^2 \frac{\alpha\varepsilon k (\lambda_\Phi^2 - k)}{(\lambda_\Phi - 1) \lambda_\Phi (\varepsilon + 1)},$$

где $I(\varphi) = \frac{I'(\varphi)}{I_e V A'}$, $I'(\varphi)$ – интенсивность рассеяния, измеренная в абсолютных единицах, I_e – рассеивающая способность электрона, V – рассеивающий объем, A' – коэффициент ослабления. Интенсивность рассеяния в абсолютных единицах определяли с помощью эталона Кратки; величину инварианта кривой рассеяния – графическим интегрированием кривой $\Phi - I\varphi$. На рис. 3 представлены зависимости произведения $I\varphi^3$ от φ^3 для образца ПП, растянутого на 100%. Видно, что в области достаточно больших углов рассеяния произведение $I\varphi^3$ является постоянной величиной. Это позволяет использовать уравнение (3) для расчета диаметра фибриллы микротрецины. Использование приведенных соотношений (1)–(3) позволяет рассчитать поверхность фибрилл, соединяющих стеки микротрецины по уравнению

$$S = \frac{2\pi^2}{(\Delta\eta)^2} \cdot \frac{K}{\lambda\varphi} (1 + \alpha\varepsilon) \cdot 10^4 \text{ (м}^2/\text{г}),$$

где S – поверхность фибрилл, ρ – плотность ПП.

Методика определения изменения удельного объема полимера при растяжении описана ранее [4].

Деформационная кривая образца ПП при его растяжении вдоль оси текстуры напоминает соответствующую кривую растяжения изотропного кристаллического полимера. Она имеет предел вынужденной эластичности $\sigma_{\text{вн}}$, за которым следует область приблизительно постоянного напряжения.

Малоугловая рентгенограмма исходного образца ПП характеризуется наличием каплевидных меридиональных рефлексов радиального типа (величина большого периода 415 Å), что соответствует наличию слоевых структур (ламелей), расположенных поперек оси текстуры [4].

Образование микротрецин при деформациях, соответствующих $\sigma_{\text{вн}}$ ПП, приводит к резкому увеличению интенсивности меридионального рефлекса (рис. 1) и его смещению в область меньших углов рассеяния при дальнейшем повышении степени вытяжки образца. При этом оказалось, что большой период увеличивается пропорционально относительному удлинению полимера. Наличие интенсивных интерференционных максимумов на кривых распределения интенсивности малоуглового рент-

Изменение структурных параметров образцов ПП при деформировании

Относительная деформация, %	Большой период, Å	Относительное увеличение L , %	Диаметр фибрилл, Å	Степень деформации λ_{Φ}	Поверхность фибрилл, м ² /г
0	415	—	—	—	—
50	640	54	90	3.5	100
100	760	83	75	3	170

тегеновского рассеяния растянутых образцов ПП свидетельствует об упорядоченном расположении микротрецин в деформированном полимере; при этом центры микротрецин образуют макрорешетку. Большой период в данном случае — сумма ширины микротрецины и участка недеформированного полимера между микротрецинами. Это означает, что число микротрецин при условии их равномерного распределения, приходящихся на 1 см длины образца, составляет величину порядка $(\varepsilon+1)/L$, где L — большой период полимера при деформации ε (таблица), т. е. величину порядка $2.5 \cdot 10^5$ см⁻¹. Следует отметить, что число микротрецин соизмеримо с количеством межламеллярных областей ($1/L_0$), приходящихся на единицу длины образца ПП.

В таблице приведены также параметры микротрецин ПП, определенные из кривых малоуглового рентгеновского рассеяния, растянутых образцов ПП, снятых в экваториальном направлении — степень деформации полимера в фибриллах, диаметр и площадь поверхности фибрилл, соединяющих стенки микротрецин. При этом оказалось, что λ_{Φ} и средний диаметр фибрилл мало изменяются при увеличении степени растяжения полимера.

Полученные данные позволяют представить процесс развития деформации образцов ПП вдоль оси текстуры следующим образом. В области относительных удлинений, примерно соответствующих $\sigma_{\text{вз}}$ в полимере, зарождается большое число микротрецин ($2.5 \cdot 10^5$ на 1 см длины образца). Поскольку число микротрецин соизмеримо с числом аморфных областей в ПП, можно полагать, что зарождение микротрецин происходит в межламеллярных областях полимера. По-видимому, вначале рост таких микротрецин осуществляется в основном перпендикулярно приложенному напряжению, и к моменту выхода кривой напряжение — деформация на стационарный участок система микротрецин пронизывает весь образец ПП. К этому моменту ширина микротрецины не превышает нескольких сот ангстрем. Так, при относительной деформации образца ПП 50% ширина микротрецины b , определенная из соотношения $b = \varepsilon \lambda_{\Phi} / (\lambda_{\Phi} - 1) N'$ (N' — концентрация микротреций), составляет ~ 300 Å. При дальнейшей деформации полимера происходит увеличение ширины микротреций и тем самым длины тяжей, соединяющих их стенки. Следует отметить, что при этом диаметр тяжей в исследованной области деформации до 100% мало зависит от величины относительного удлинения полимера (таблица). Это означает, что увеличение ширины микротреций сопровождается вытягиванием полимерного материала из их стенок. В результате происходит преобразование ламеллярной структуры полимера в фибрillарную.

Интересно сопоставить изменение структурных характеристик с энергетическими изменениями полимера в процессе развития микротреций. Для этого рассмотрим тепловые эффекты, сопровождающие деформацию образцов ПП. Начальная область растяжения ПП до $\sigma_{\text{вз}}$, где напряжение возрастает с деформацией, сопровождается поглощением тепла. Такое поведение характерно для области упругой деформации твердых аморфных и кристаллических полимеров [7]. В области относительных удлинений, соответствующих $\sigma_{\text{вз}}$, т. е. в той области, где происходит зарождение микротреций, изменяется знак теплового эффекта, и дальнейший рост микротреций сопровождается значительным экзоэффектом. Подобный характер тепловых эффектов при развитии микротреций в ПП качественно подобен тепловым процессам, сопровождающим холодную

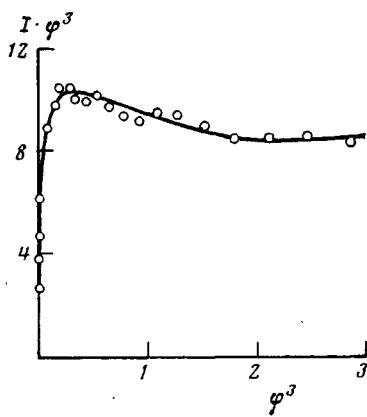


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $I \cdot \varphi^3$ от φ^3 при съемке в экваториальном направлении для образца ПП, растянутого на 100%

Рис. 4. Зависимость работы A (1), теплоты растяжения Q (2) и изменения внутренней энергии ΔU (3) образца ПП от величины относительной деформации

Рис. 5. Изменение напряжения растянутого на 100% образца ПП на воздухе (1), в контакте с 5 (2, 6) и 50%-ным водным раствором C_3H_7OH (3, 5), а также со 100%-ным пропиловым спиртом (4)

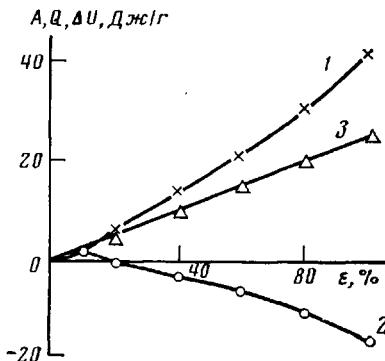


Рис. 4

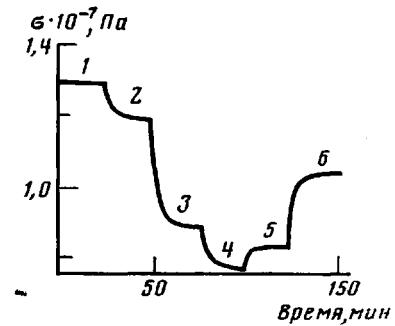


Рис. 5

вытяжку аморфных и кристаллических полимеров. Следует отметить, что этот результат согласуется со схемой развития микротрещин в ПП, согласно которой на границах микротрещин ламелярная структура полимера преобразуется в фибрillлярную (процесс во многом сходный с процессами, происходящими при ориентационной вытяжке полимера, которая, как известно, сопровождается рассеиванием тепла [7]).

На рис. 4 приведены зависимости механической работы, изменения внутренней энергии и теплоты от величины относительного удлинения полимера. Как видно, при всех значениях относительной деформации рассеянная теплота существенно меньше работы деформации, что свидетельствует о возрастании внутренней энергии полимера в процессе развития микротрещин. Изменение внутренней энергии ПП в процессе деформации было рассчитано по формуле $\Delta U = A + Q$, где A — работа деформации, Q — рассеянная в процессе деформации теплота. Из рис. 4 следует, что в исследованной области удлинений наблюдается приблизительно линейное возрастание внутренней энергии ПП в зависимости от величины относительной деформации. Величина энергии, запасенная полимером при его деформации до 100%, составляет 20–25 Дж/г. Оказалось также, что в той области деформаций, где происходит развитие микротрещин, отношение Q/A составляет $\sim 0,4$ и при этом мало изменяется с ростом относительного удлинения полимера.

Из литературных данных известно, что при холодной вытяжке кристаллических полимеров величина повышения внутренней энергии не превышает, как правило, 20–25% механической работы, затраченной на ориентацию; соответственно доля рассеиваемого тепла составляет 75–80% механической работы. Например, было установлено, что при растяжении изотропных образцов ПП отношение Q/A составляет 90–95%,

а величина повышения внутренней энергии, отнесенная к 100%-ной деформации, составляет 1–2 Дж/г. Полагают, что источником энергетических изменений при ориентации является либо уменьшение кристалличности, либо возникновение внутренних напряжений в аморфных областях кристаллического полимера [7].

Представленные данные свидетельствуют о том, что процесс развития микротрещин в ПП характеризуется существенно более низкими значениями Q/A и более высокими значениями запасаемой внутренней энергии по сравнению с соответствующими параметрами процесса вытяжки этого полимера, происходящего без нарушения сплошности материала. Естественно предположить, что большая величина внутренней энергии, запасаемая ПП в процессе растяжения, обусловлена преимущественно образованием высокоразвитой поверхности внутри микротрещин, а большая величина поверхности — наличием тончайших тяжей, соединяющих стенки микротрещин. Следует отметить, что этому предположению не противоречит наблюдаемый характер зависимости изменения внутренней энергии ПП от величины его относительной деформации. Действительно, согласно представленной выше схеме развития микротрещин, площадь поверхности фибрillлярных элементов, соединяющих стенки микротрещин, увеличивается пропорционально относительному удлинению полимера, т. е. симбатно изменению внутренней энергии от относительной деформации ПП.

Для проверки этого предположения было исследовано влияние ряда поверхностно-активных жидкостей на уровень напряжений в растянутых образцах ПП. В растянутом состоянии образец ПП находился в метастабильном состоянии, поскольку обладает избыточной энергией. В работе [4] было показано, что растянутые с образованием микротрещин образцы ПП после снятия нагрузки с большой скоростью и практически полностью восстанавливают свои исходные размеры. Очевидно, что уровень напряжений в растянутых образцах ПП тесно связан с величиной энергии, запасаемой полимером при растяжении. Если верно предположение, что увеличение внутренней энергии, наблюдаемое при развитии микротрещин в полимере, связано с образованием высокоразвитой поверхности, то жидкости, уменьшающие величину поверхностного натяжения ПП, снижают уровень напряжений в растянутом образце полимера.

В этих экспериментах пленки ПП растягивали на воздухе до начального удлинения 100%, после чего образец полимера релаксировал в изометрических условиях в течение 2,5 ч. К этому моменту напряжение в растянутом образце уменьшалось до 1,3 кг/мм² и в дальнейшем незначительно изменялось во времени. Затем в определенные моменты времени растянутый образец полимера приводили в контакт с поверхностно-активными жидкостями (растворы пропилового спирта в воде разной концентрации), не вызывающими набухания полимера. Оказалось, что жидкость, приведенная в контакт с растянутым образцом ПП, в течение нескольких секунд проникает внутрь полимера, заполняя пустоты в микротрещинах. При этом наблюдается резкое падение напряжения, причем величина уменьшения напряжения тем больше, чем большей поверхностной активностью обладает жидккая среда. Например, как видно из рис. 5, последовательное приведение в контакт с растянутым ПП – 5, 50 и 100%-ного раствора пропилового спирта приводит к закономерному уменьшению напряжения от 1,3 до 0,8 кг/мм². Если же теперь растянутый образец ПП, находящийся в пропиловом спирте, последовательно привести в контакт с 50, а затем 5%-ным его раствором, то наблюдается увеличение уровня напряжений. Обратимое изменение уровня напряжений в растянутых образцах ПП связано с изменением поверхностного натяжения на границе полимер — жидккая среда, которое происходит при замене одной жидкости на другую, отличающуюся от первой своей поверхностной активностью. Представленные данные, на наш взгляд, подтверждают предположение о том, что повышение энергии в растянутых образцах ПП в значительной степени обусловлено образованием свободной поверхности в результате развития микротрещин.

Как видно из таблицы, величина поверхности фибрилл, соединяющих стенки микротрещин у образца ПП, растянутого на 100%, составляет $170 \text{ м}^2/\text{г}$. Поверхность стенок микротрещин можно рассчитать по уравнению $S' = 2N' \left(1 - \frac{1}{\lambda_\Phi} \right)$, где N' – число микротрещин на 1 см длины образца ПП. Число микротрещин при растяжении ПП составляет $2,5 \cdot 10^5/\text{см}$, поэтому площадь поверхности стенок микротрещин растянутого образца ПП составит $35 \text{ м}^2/\text{г}$. Таким образом, основной вклад в общую величину поверхности, возникающую при растяжении ПП, вносит поверхность фибрillлярных элементов, соединяющих стенки микротрещин. Общая площадь поверхности растянутого на 100% образца ПП составит $200 \text{ м}^2/\text{г}$.

Если увеличение внутренней энергии при деформации ПП обусловлено образованием высокоразвитой поверхности в микротрецинах, то величина удельной поверхностной энергии материала микротрещин составит $10^{-1} \text{ Дж}/\text{м}^2$. Это значение совпадает по порядку величины со значениями соответствующей характеристики для твердых полимеров. В то же время это значение в 3–4 раза выше удельной поверхностной энергии ПП, определяемой из кинетики кристаллизации или измерений краевых углов смачивания [8]. Возможные причины такого расхождения – шероховатость поверхности фибрилл, локализация разрывов, а также внутренних напряжений в поверхностных слоях фибрилл, образующихся при развитии микротрещин ПП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Crazing in Polymer. Advances Polymer Sci., 1983, v. 52/53.
2. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 560.
3. Ефимов А. В., Бондарев В. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1690.
4. Ефимов А. В., Лапшин В. П., Фартунин В. И., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 588.
5. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976, с. 280.
6. Parades E., Fischer E. W. Macromolec. Chem., 1979, v. 180, p. 2707.
7. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1983.
8. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 102.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
7.XII.1984

FORMATION OF CRAZES IN ISOTACTIC POLYPROPYLENE AND ENERGETIC CHARACTERISTICS OF THIS PROCESS

Yefimov A. V., Bulaev V. M., Ozerin A. N., Rebrov A. V.,
Godovskii Yu. K., Bakreev N. F.

Summary

The formation and growth of crazes in isotactic polypropylene having the crystallites of *c*-texture and consisting of lamellas having the long axis disposed normally to the texture axis have been studied by small-angle X-ray scattering and strain calorimetry methods. The deformation of polypropylene along the texture axis is shown to be accompanied by the formation of many crazes localized in interlamellar regions of the crystalline polymer. During development of crazes the average diameter of fibrils connecting the walls of crazes is little changed, while the value of the specific surface is increased with increase of the degree of stretching of a polymer. This process is accompanied by essential increase of the internal energy of a polymer due to formation of high-developed surface inside the crazes.