

УДК 541.64:539(2+3)

А. В. Ефимов, В. Ю. Щерба, А. Н. Озерин, А. В. Ребров,  
Н. Ф. Бакеев

**СТРУКТУРА МИКРОТРЕЩИН, ОБРАЗУЮЩИХСЯ  
ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА  
В ЖИДКОЙ СРЕДЕ**

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния охарактеризована структура микротрецчин, образующихся при растяжении ПЭТФ в жидкой среде (гексадекане). В процессе развития микротрецчин при увеличении степени растяжения полимера в жидкой среде диаметр фибрill, объемная концентрация фибрill в микротреццинах остаются практически постоянными. Величина поверхностной энергии, запасаемой полимером в процессе развития микротрецчин, составляет  $\sim 15\%$  от величины работы растяжения полимера в жидкой среде.

Образование микротрецчин (крайзов) играет важную роль в процессах деформирования и разрушения полимерных материалов [1–3]. В этой связи большое значение приобретает информация о процессах зарождения, роста таких микротрецчин, связи их строения с условиями деформирования полимера. В настоящей работе методом малоуглового рентгеновского рассеяния охарактеризована структура микротрецчин, образующихся при деформировании стеклообразного полимера ПЭТФ в жидкой среде. Исследовано изменение структурных параметров микротрецчин в зависимости от степени растяжения полимера в жидкой среде.

В работе использовали пленки ПЭТФ толщиной 0,017 см. Жидкой средой, в контакте с которой проводили деформирование ПЭТФ, служил гексадекан. Известно, что образование микротрецчин существенно облегчается при деформировании ПЭТФ в контакте с углеводородами [3]. Гексадекан практически не вызывает набухания ПЭТФ. Образцы полимера для структурных исследований готовили следующим образом: пленки ПЭТФ растягивали в жидкой среде до определенной степени удлинения, а затем помещали в зажимы, которые удерживали образец при постоянной величине деформации. Образцы ПЭТФ, закрепленные в зажимах, находящиеся в контакте с жидкой средой, использовали для дифрактометрических исследований.

Малоугловые фоторентгенограммы пленок ПЭТФ, растянутых в жидкой среде, были получены на установке с использованием точечной коллимации. Изучение структуры образцов ПЭТФ проводили также с помощью малоугловой камеры КРМ-1 со щелевой коллимацией пучка. Угловое разрешение составляло  $4'$ .

Образование микротрецчин при растяжении ПЭТФ в жидкой среде приводило к резкому увеличению интенсивности малоуглового рассеяния по сравнению с недеформированным полимером. На малоугловой фоторентгенограмме образцов ПЭТФ, растянутых в гексадекане, наблюдали меридиональный рефлекс радиального типа и штриховой рефлекс, вытянутый в экваториальном направлении. Меридиональное рассеяние вызвано микротреццинами, расположенными перпендикулярно направлению растяжения. Рассеяние в виде штриха, вытянутое в экваториальном направлении, обусловлено системой разобщенных в пространстве фибрill, соединяющих стенки микротрецчин [4, 5]. Кривые распределения интенсивности малоуглового рассеяния, снятые с помощью щелевой камеры в экваториальном направлении, были использованы для определения ряда структурных параметров микротрецчин, образующихся при растяжении ПЭТФ в гексадекане.

Объемную концентрацию фибрill в микротреццинах с определяли из следующего

$$\text{соотношения: } Q = \frac{2\pi}{\lambda^2} \int_0^\infty I_\varphi d\varphi = (\Delta\eta)^2 c \frac{\Delta V}{V_0 + \Delta V}, \quad \text{где } Q - \text{инвариант кривой мало-}$$

углового рассеяния;  $I = I'(\varphi)/I_e V' A$ ;  $I'(\varphi)$  – интенсивность рассеяния, измеренная в абсолютных единицах;  $I_e$  – рассеивающая способность электрона;  $V'$  – рассеивающий объем;  $A$  – коэффициент ослабления;  $\Delta\eta$  – разница электронных плотностей ПЭТФ

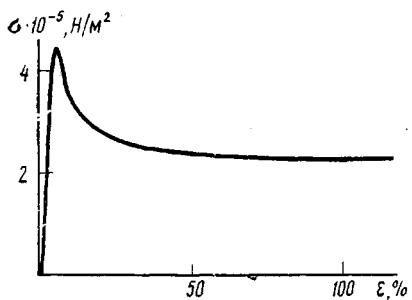


Рис. 1

Рис. 1. Деформационная кривая образца ПЭТФ в гексадекане при 30°

Рис. 2. Зависимости приращения объема образца ПЭТФ  $\Delta V/V_0$  (1), концентрации фибрилл в микротрецинах  $c$  (2) и объема фибрилл, отнесенного к единице объема исходного образца ПЭТФ  $V_\Phi$  (3), от величины относительной деформации полимера в жидкой среде

и гексадекана,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;  $\Delta V/V_0$  – относительная величина приращения объема образца ПЭТФ, растянутого в жидкой среде до определенной величины деформации.

Методика определения изменения объема полимерных образцов, растягиваемых в жидкой среде, приведена в работе [6]. Интенсивность рассеяния в абсолютных единицах определяли с помощью эталона Кратки. Используя значения  $c$  и  $\Delta V/V_0$ , рассчитали величину объема фибрилл, отнесенную к единице объема недеформированного образца ПЭТФ  $V_\Phi$  ( $V_\Phi = \frac{\Delta V_c}{V_0(1-c)}$ ), а также величину степени деформации полимера в фибриллах, соединяющих стенки микротрещин  $\lambda_\Phi$  ( $\lambda_\Phi = 1/c$ ).

В работе [4] было показано, что рассеяние от системы фибрилл, расположенных параллельно друг другу и разделенных пустотами при съемке щелевой камерой в экваториальном направлении, описывается в области достаточно больших углов соотношением  $I \approx k/\varphi^3$ , где  $k$  – коэффициент, пропорциональный площади поверхности фибрилл. Величину диаметра фибрилл определяли из следующего уравнения, предложенного в работе [4]:  $d = \frac{Q}{k} \frac{\lambda^3}{(1-c)\pi^3}$ .

На рис. 1 представлена деформационная кривая образца ПЭТФ, растягиваемого со скоростью 100 %/мин при 30° в гексадекане. На рис. 2 представлена зависимость приращения объема образца ПЭТФ от величины деформации полимера в гексадекане. Видно, что в области удлинений  $\epsilon < 100\%$  зависимость  $\Delta V/V_0$  от  $\epsilon$  хорошо аппроксимируется прямой линией с тангенсом угла наклона, близким к единице. Это означает, что деформация ПЭТФ в гексадекане происходит по механизму микрорастескивания [6].

Ранее было показано [3], что зарождение микротрещин в образцах ПЭТФ, растягиваемых в адсорбционно-активных средах, происходит в области относительных удлинений, примерно соответствующих  $\sigma_b$ . Вначале до выхода кривой  $\sigma - \epsilon$  на стационарный участок рост таких микротрещин происходит перпендикулярно приложенному напряжению. При дальнейшей деформации полимера (область плато на кривой  $\sigma - \epsilon$ ) происходит увеличение ширины микротрещин (линейный размер в направлении растяжения) и тем самым длины фибрилл, соединяющих их стенки.

В образцах ПЭТФ, растянутых в гексадекане на десятки процентов, образуются микротрещины длиной несколько мм и шириной десятки мкм. Концентрация микротрещин составляет 20–30 на 1 мм длины образца.

На рис. 3 представлены экваториальные кривые распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами от образцов ПЭТФ, растянутых в жидкой среде до разных степеней удлинения. Видно, что кривые рассеяния характеризуются наличием интерференционных максимумов. Величина большого периода в данном случае характеризует расстояние между фибриллами, соединяющими стенки микротрещин [4, 5]. Из рис. 3, а видно, что с ростом степени деформации полимерного об-

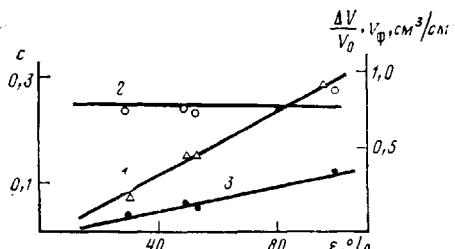


Рис. 2

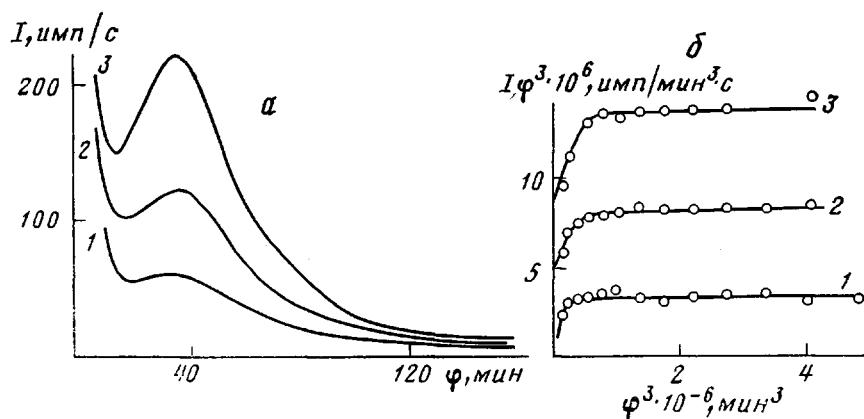


Рис. 3

Рис. 3. Экваториальное (в координатах  $I-\phi$  (а) и  $I\phi^3-\phi^3$  (б)) распределение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами от образцов ПЭТФ, растянутых в гексадекане на 30 (1), 50 (2) и 100% (3)

Рис. 4. Зависимость диаметра фибрилл, соединяющих стенки микротреции (1), удельной поверхности фибрилл (2), от величины относительной деформации полимера в жидкой среде

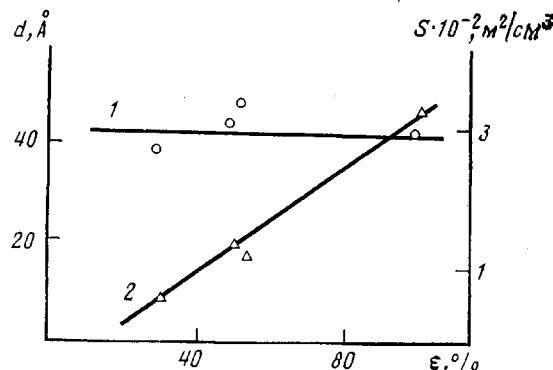


Рис. 4

раза в гексадекане увеличивается интенсивность малоуглового рассеяния, однако форма кривой и положение малоуглового рефлекса практически не изменяются.

На рис. 2 представлены значения параметров микротреции ПЭТФ, определенных из кривых малоуглового рассеяния, в зависимости от величины деформации полимера в гексадекане. Видно, что объемная концентрация фибрилл в микротрецинах не зависит от степени растяжения образца в жидкой среде и составляет  $\sim 0,25$ . Соответственно величина степени вытяжки полимера в фибриллах микротреции  $\lambda_{\text{в}}=1/c$  также не зависит от величины удлинения ПЭТФ в жидкой среде и составляет  $\sim 4$ . Эта величина хорошо согласуется со степенью вытяжки, определенной другими методами для микротреции, образующихся при деформации ПЭТФ в пропиленовом спирте [7, 8]. Она также близка степени вытяжки ПЭТФ в шейке, образующейся при растяжении полимера на воздухе. Из рис. 2 видно, что объем фибриллизованного материала, заполняющего микротреции, увеличивается пропорционально относительному удлинению полимера в жидкой среде.

На рис. 3, б представлены кривые распределения интенсивности малоуглового рассеяния от образцов ПЭТФ, растянутых в гексадекане, в координатах  $\phi^3-I\phi^3$ . Видно, что для каждого образца ПЭТФ, растянутого в жидкой среде до определенной величины деформации, произведение  $I\phi^3$  является примерно постоянной величиной в области достаточно больших  $\phi$ . Значения  $k=I\phi^3$  были использованы для расчета среднего диаметра фибрилл, соединяющих стенки микротреции.

Из рис. 4 видно, что диаметр фибрилл практически не зависит от степени растяжения ПЭТФ в жидкой среде и составляет  $\sim 40 \text{ \AA}$ . Площадь поверхности фибрилл увеличивается при этом пропорционально относительному удлинению полимера в гексадекане (рис. 4, кривая 2).

Таким образом, внутренняя структура крейзов не зависит от величины деформации ПЭТФ в жидкой среде. Объемная концентрация фибрилл в микротрецинах, диаметр фибрилл не изменяются в процессе их роста. Представленные выше данные (т. е. рост  $V_\phi$  и постоянство  $\lambda_\phi$ ) позволяют также заключить, что процесс развития крейзов при растяжении ПЭТФ в жидкой среде сопровождается вытягиванием полимерного материала в фибриллы с поверхности стенок микротрецин с сохранением постоянной степени вытяжки внутри растущих фибрилл.

На основании полученных данных можно оценить величину поверхностной энергии, запасаемой полимером при его деформации в жидкой среде. Основной вклад в величину поверхности, возникающую при растяжении стеклообразных полимеров в жидкых средах, вносит поверхность фибилилярных элементов, соединяющих стенки микротрецин [3]. Величина поверхности фибрилл у образца ПЭТФ, растянутого на 100% в гексадекане, составляет  $330 \text{ м}^2/\text{см}^3$ . Согласно оценкам, сделанным в работе [9], величина удельной поверхности энергии ПЭТФ на границе с углеводородами не превышает  $0,01 \text{ Дж}/\text{см}^2$ . Тогда величина поверхностной энергии, запасаемой полимером при растяжении в жидкой среде на 100%, не превышает  $3,3 \text{ Дж}/\text{см}^3$ . Эта величина составляет  $\sim 15\%$  работы растяжения образца ПЭТФ в гексадекане на 100% ( $\sim 25 \text{ Дж}/\text{см}^3$ ).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Advances in Polymer Science Crasing in Polymers. Berlin, 1983. V. 52/53.
2. Kambour R. P. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
3. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 190 с.
4. Paredes E., Fischer E. W. // Makromolek. Chem. 1979. B. 180. № 11. S. 2707.
5. Brown H. R., Kramer E. J. // J. Macromolec. Sci. B. 1981. V. 19. № 3. P. 487.
6. Ефимов А. В., Булаев В. М., Озерин А. Н., Ребров А. В., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1750.
7. Волынский А. Л., Ярышева Л. М., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 185.
8. Синевич Е. А., Бычкова И. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 349.
9. Манин В. Н., Громов А. Н. // Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л., 1980. 248 с.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
18.05.88

Научно-исследовательский физико-химический  
институт им. Л. Я. Карпова

A. V. Yefimov, V. Yu. Shcherba, A. N. Ozerin,  
A. V. Rebrov, N. F. Bakeev

#### STRUCTURE OF CRAZES FORMED UNDER STRETCHING OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE IN LIQUID MEDIUM

##### Summary

Structure of crazes formed under stretching of PETP in liquid medium (hexadecane) has been studied by small-angle X-ray scattering method. In the course of crazes development when increasing of the degree of stretching of a polymer in liquid medium the fibril diameter and volume concentration of fibrils in crazes retain practically constant. The value of the surface energy accumulated by the polymer in the course of crazes development is equal to  $\sim 15\%$  of the value of the work of polymer stretching in liquid medium.