

УДК 541.54 : 539.3

© 1990 г. Е. А. Синевич, А. М. Праздничный, Н. Ф. Бакеев

**РОЛЬ ЖИДКИХ СРЕД В ПРОЦЕССЕ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО  
УДЛИНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ КРЕЙЗЫ**

Сопоставлены данные по самопроизвольному удлинению при нагревании и набухании в жидкких средах полимеров, содержащих крейзы. Самопроизвольное удлинение лимитируется скоростью кристаллизации частично ориентированного полимера на границе крейз – матрица. Такая направлена кристаллизация может влиять на структурно-механические свойства полимеров, содержащих крейзы.

Крейзы, возникающие при вытяжке полимеров в адсорбционно-активных жидкких средах (ААС), обусловливают микропористость получаемых материалов [1, 2]. Удаление жидккой среды из микропор крейзов приводит к сильной продольной усадке при высушивании образцов в свободном состоянии. После изометрической (при постоянной длине) сушки образцы дают усадку лишь при повышении температуры. Однако отжиг изометрически высушенных образцов аморфных полимеров выше температуры стеклования  $T_c$  в отсутствие внешней нагрузки может приводить не к усадке, а к удлинению на десятки процентов [3].

Такое самопроизвольное удлинение (СПУ) наблюдали и при  $T < T_c$ , если во время отжига микропоры крейзов были заполнены жидкостью. Изучение закономерностей СПУ позволило предположить, что СПУ может быть связано с локальной кристаллизацией частично ориентированного полимера на границах крейзов. При этом существенным фактором оказалось взаимодействие жидкости с полимером, так как не все среды способствовали проявлению эффекта СПУ при отжиге [4]. Роль такого взаимодействия в процессах СПУ крейзованных полимеров исследована в данной работе.

Использовали неориентированные промышленные пленки аморфного ПЭТФ (ТУ 6-19-138-79) толщиной 100 мкм и аморфного ПК толщиной 250 мкм. Образцы в виде двусторонних лопаток с рабочей частью 5,3×18,5 или 2,7×9 мм растягивали в различных ААС (*n*-пропаноле, четыреххлористом углероде, декане) до заданной деформации  $\varepsilon$  со скоростью  $4,5 \cdot 10^{-4}$ – $9,3 \cdot 10^{-2}$  с<sup>-1</sup>. Для экспериментов с жидкостями, не вызывающими образования крейзов при вытяжке полимера (водой, полиэтилсиликсаном ПЭС-5), образцы предварительно растягивали в пропаноле, а затем переносили влажными в вужную жидкость и выдерживали в ней до полного замещения ААС в микропорах крейзов. Для изучения СПУ влажные образцы прогревали при различных температурах или помещали в пластифицирующие жидкости: бензол, толуол, диоксан, акриловую кислоту, метиленхлорид, ацетон, МЭК, метилпропилкетон (МПК), метилгептилкетон (МГК). Величину СПУ рассчитывали по изменению длины влажных образцов после отжига или выдержки в жидккой среде. Морфологические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-35-CF. Для изучения внутренней структуры образцы раскалывали параллельно оси растяжения при температуре жидкого азота.

Самопроизвольное удлинение гибкоцепных полимеров связывают [5, 6] с направленной кристаллизацией цепей, степень молекулярной ориентации  $\beta$  которых превышает критическое значение  $\beta^*$ . В растворе или расплаве такая ориентация достижима лишь при воздействии внешних напряжений, увеличивающим жесткость цепей. В застеклованном полимере необходимая величина параметра  $\beta$  может быть обеспечена предварительной вытяжкой материала. Однако осуществлению кристаллизации мешает малая подвижность макромолекул, которую для реализации СПУ

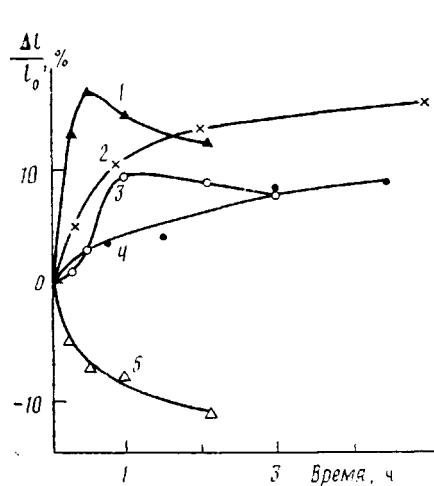


Рис. 1

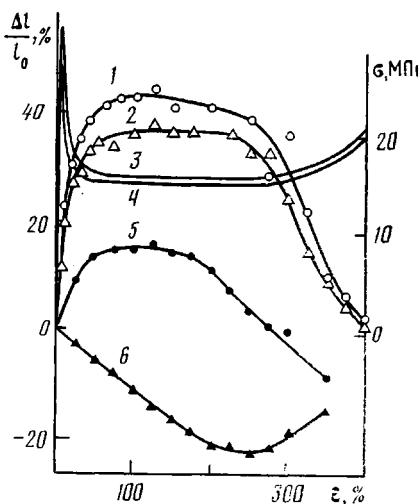


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительного изменения длины образцов аморфного ПЭТФ от времени отжига в  $\text{CCl}_4$  (1, 2, 4), пропаноле (3) и декане (5) при 55 (1, 3, 5), 40 (2), и 32°(4). Предварительная степень вытяжки — 150 (1, 2, 4), 200 (3) и 100% (5)

Рис. 2. Зависимость относительного изменения длины образцов аморфного ПЭТФ после набухания в ацетоне в течение 1 мин (1, 2), после отжига в пропаноле (5) и воде (6) при 55° в течение 2 ч от степени предварительной вытяжки в пропаноле, осуществляющейся со скоростью  $0,9 \cdot 10^{-2}$  (2, 5, 6) и  $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  (1); 3, 4 — диаграммы растяжения образцов аморфного ПЭТФ в пропаноле со скоростью  $4,5 \cdot 10^{-2}$  и  $0,9 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  соответственно

нужно повысить, например нагреванием или пластификацией полимера.

Аналогичные факторы должны определять возможность СПУ содержащего крейзы материала, полученного вытяжкой аморфного кристаллизующегося полимера в ААС. Известно, что на границах крейзов имеются переходные области с изменяющейся степенью молекулярной ориентации полимера. Они связывают хорошо ориентированный материал микрофибрилл крейзов с недеформированными промежутками между крейзами. В них же осуществляется переход от закристаллизованного при вытяжке в ААС материала микрофибрилл к аморфному полимеру промежутков. Таким образом, в переходных областях имеется и предструктура, способствующая направленной кристаллизации, и зародыши, облегчающие кристаллизацию при размораживании молекулярной подвижности. Кроме того, взаимосвязанные микропоры крейзов, проходящих через все поперечное сечение образца, в принципе дают возможность пластифицирующей жидкости быстро проникать по крейзам в глубь материала.

Имеющиеся данные [4] свидетельствуют о том, что СПУ образцов ПЭТФ, содержащих крейзы, может быть связано с набуханием и снижением  $T_c$  полимера под влиянием жидкой среды. Эксперименты с ПЭТФ подтвердили, что самыми активными являются жидкости, в которых происходит быстрое набухание и кристаллизация недеформированного аморфного ПЭТФ (бензол, диоксан, ацетон, акриловая кислота). Уже при комнатной температуре эти среды вызывали СПУ содержащего крейзы ПЭТФ. При контакте с ацетоном такие образцы сразу удлинялись на несколько миллиметров, после чего СПУ постепенно прекращались. В жидкостях, не вызывающих заметного набухания полимера, СПУ шло быстро только при повышенных температурах (рис. 1). В  $\text{CCl}_4$  эффект СПУ обнаруживали при 55° через несколько минут, а при 22° — лишь через несколько месяцев.

Аналогичным образом действовали и другие факторы, влияющие на скорость проникновения жидкости в полимер. Пропанол вызывал быстрое СПУ при  $T > 40^\circ$ , когда размораживание внутримолекулярной подвижности в результате вторичного релаксационного перехода ускоряло набухание и пластификацию ПЭТФ [7]. Но отжиг ПЭТФ в жидкостях с крупными молекулами, диффузия которых в полимер ограничена стерическими затруд-

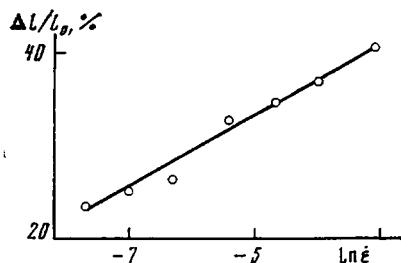


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость относительного изменения длины образцов аморфного ПЭТФ, предварительно растянутых на 50% в пропаноле, при набухании в ацетоне от скорости предварительного растяжения в пропаноле

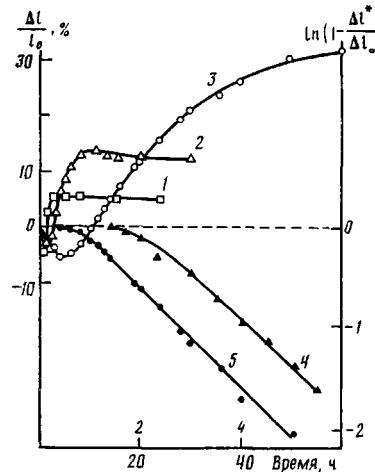


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость относительного изменения длины образцов аморфного ПК от времени набухания в МЭК (1), МПК (2), МГК (3) и преобразование кривых (4, 5) в координатах уравнения Аврами – Колмогорова (4 и 5 соответственно). Предварительная степень вытяжки в пропаноле 50%. Для кривой 4 масштаб по оси абсцисс увеличен в 10 раз

нениями (декан, ПЭС-5), не приводил к СПУ. Таким образом, эффект СПУ проявляется лишь в тех средах, которые способны вызвать набухание полимера за время эксперимента.

Повышение внутримолекулярной подвижности интенсифицирует также релаксационные процессы, приводящие к усадке ориентированного полимера. Однако при замещении ААС в крейзах пластифицирующей жидкостью подвижность усиливается только в граничных, набухающих слоях, тогда как нагревание материала ускоряет релаксационные процессы во всем объеме. На воздухе СПУ полимеров, содержащих крейзы, происходит при нагревании до  $T > T_c$ , а усадку наблюдают и при более низких температурах [3, 8]. Следовательно, низкотемпературный отжиг в жидкой среде полимера с крейзами может вызывать процессы кристаллизации и СПУ только в набухающих слоях, где  $T_c$  снижена, а усадку – во всем объеме образца. Если энтропийное сокращение ориентированных аморфных участков уменьшит  $\beta$  до значений  $\beta < \beta^*$ , направленная кристаллизация и СПУ будут подавлены. При повышении температуры вклад в усадку должны вносить также процессы сворачивания и слипания соседних фибрилл в крейзах [1, 8]. Поэтому удлинение содержащих крейзы образцов при отжиге в жидких средах оказывается меньше того, которое вызывают кристаллизующие жидкости при комнатной температуре (рис. 2, кривые 2, 5).

Увеличение количества крейзов при вытяжке более толстых образцов приводило к росту величины СПУ во время последующего отжига в жидкой среде [4]. Аналогичную закономерность обнаружили и при обработке пластифицирующими жидкостями образцов, количество крейзов в которых увеличивали путем повышения скорости предварительной вытяжки в ААС. При этом началу плато на графиках зависимости СПУ от  $\varepsilon$  и на кривых напряжение  $\sigma$  – деформация  $\varepsilon$  соответствовали одинаковые значения  $\varepsilon$  (рис. 2), т. е. СПУ оказывалось максимальным в образцах, где крейзы успевали сформироваться при вытяжке, и их количество неиставало возрастать [1]. Обнаружено также, что величина СПУ линейно зависит от  $\lg \dot{\varepsilon}$  (рис. 3). Если высказанные предположения о СПУ справедливы, это должно означать, что количество крейзов связано с  $\lg \dot{\varepsilon}$  такой же зависимостью. Литературные данные подтверждают такой вывод [9].

По мере вытяжки образца утончающиеся промежутки между крейзами начинают деформироваться и разрушаться. Ориентированным становится весь полимер, переходные участки с промежуточными значениями исчезают, и СПУ при таких  $\epsilon$  уменьшается (рис. 2).

В отличие от ПЭТФ влажные пленки ПК, содержащие крейзы, не давали СПУ при выдержке в ацетоне, вызывавшем сильное набухание ПК. Последующие члены гомологического ряда — МЭК, МПК, МГК увеличивали СПУ образцов ПК, а ПЭТФ с крейзами удлинялся в МПК даже меньше, чем в ацетоне. Кроме того, процесс СПУ в ПЭТФ начинался уже через несколько секунд выдержки в пластифицирующей среде, а в ПК ему предшествовала значительная усадка (рис. 1, 4). Переход от МЭК к МГК слабо влиял на максимальную величину усадки, которая возрастала почти линейно с увеличением  $\epsilon$ . Это позволяет предположить, что усадку вызывало сокращение фибрилл — тех элементов микропористой структуры, длина которых возрастает при вытяжке полимера в ААС.

Причиной такого сокращения не могло быть сворачивание фибрилл, которое возможно [1] при замене ААС в крейзах на менее активную среду. Замещение ААС сильно пластифицирующей жидкостью не должно повышать поверхностную энергию на границе полимер — среда. Соответственно подобная замена не будет вызывать коагуляцию высокодисперсной фибрillлярной структуры крейзов и усадку образцов, особенно для сред с близкими значениями вязкости. Усадка, видимо, была связана с разориентацией макромолекул в фибрillах при набухании. Такой процесс был подавлен в ПЭТФ, где фибрillы крейзов после вытяжки в ААС оказываются кристаллическими [1, 10] и в дальнейшем менее подвержены набуханию. Напротив, растяжение ПК в пропаноле на 50–100% не приводило к появлению кристаллических рефлексов на рентгенограммах. Таким образом, фибрillы в крейзах ПК остаются аморфными и могут давать усадку из-за набухания. Но разориентация при набухании в фибрillах, так же как и в частично ориентированном материале переходных областей на границе крейз — матрица, проходила не до конца, если этому препятствовала кристаллизация набухающего полимера.

Конкуренция кристаллизации и набухания определяла возможность СПУ в ПК. Увеличение скорости набухания при переходе от МГК к МЭК уменьшало величину СПУ (рис. 4). В таких условиях кристаллизацию можно было рассматривать как лимитирующую стадию, определяющую кинетику процесса СПУ. Предполагая, что величина СПУ  $\Delta l$ , пропорциональная доле закристаллизованного полимера, связана с максимальной величиной СПУ  $\Delta l_\infty$  зависимостью типа уравнения Аврами — Колмогорова, получили выражение

$$\Delta l = \Delta l_\infty [ (1 - \exp(-k\tau^n)) ],$$

где  $\tau$  — длительность процесса,  $n$  и  $k$  — константы.

Обработка данных по СПУ в координатах  $\ln(1 - \Delta l / \Delta l_\infty) - \tau^n$  показала, что ожидаемые линейные зависимости получаются при  $n=1$  (рис. 4). Такое значение  $n$  соответствует кристаллизации при гетерогенном образовании зародышей цилиндрической формы [11], что хорошо согласуется с нашими представлениями о механизме СПУ.

Наряду с направленной кристаллизацией в переходных областях среда вызывала кристаллизацию неориентированного полимера в промежутках между крейзами. Механические свойства закристаллизованного полимера отличались от исходных, поэтому положение фронта кристаллизации хорошо выявлялось на поверхностях разрушения, полученных при хрупком раскалывании образцов после СПУ (рис. 5). Изменение плотности полимера при кристаллизации приводило к появлению значительных внутренних напряжений и образованию пустот в средней части наиболее тонких промежутков. Такие пустоты шириной до нескольких микрометров являлись концентраторами напряжений, вызывавшими разрушение образцов при изометрическом выщупывании после СПУ.

Кристаллизация в неориентированном состоянии не только создавала дефекты, затрудняющие измерение механических свойств полимера после

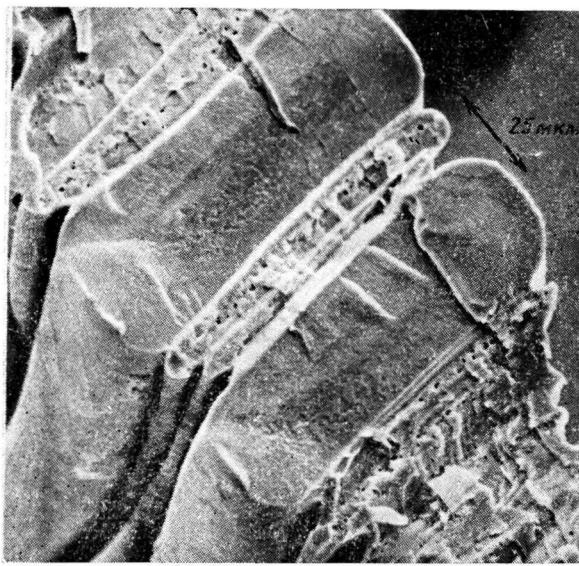


Рис. 5

Рис. 5. Сканирующая электронная микрофотография низкотемпературного скола образца аморфного ПЭТФ, предварительно растянутого в  $\text{CCl}_4$  на 150%, отожженного при  $55^\circ$  в течение 2 ч и высущенного в свободном состоянии

Рис. 6. Диаграммы растяжения образцов аморфного ПЭТФ в пропаноле (1), бензole (2), толуоле (3) и МПК (4) со скоростью  $1,86 \cdot 10^{-2}$  (1, 3, 4) и  $9,3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-2}$  (2)

СПУ. Неориентированные участки, последовательно соединенные с ориентированными областями, могли значительно ухудшать механические свойства системы в целом. Возможность избежать таких последствий при СПУ образцов, содержащих крейзы, зависит от соотношения размеров переходных областей и промежутков между крейзами. Предположим, что на границах крейз — матрица величина  $\beta$  для ПЭТФ изменяется так же, как для ПЭ (от 0,9 до 0,2), а направленная кристаллизация также происходит при  $\beta > \beta^* \approx 0,3$  [6, 12]. Зная количество крейзов ( $\sim 80$  на 1 мм длины образца ПЭТФ [13]) и величину СПУ, можно оценить протяженность переходной области (вернее, области, затрагиваемой СПУ). Оценка дала значение  $\sim 2$  мкм, что соизмеримо с шириной самых узких промежутков между крейзами. Следовательно, при СПУ значительная часть материала этих промежутков приобретет ориентацию, но в более широких (десятки микрометров) промежутках полимер закристаллизуется неориентированным. Итак, чтобы аморфный ПЭТФ переходил при СПУ в ориентированное состояние, нужно резко (на 1–2 порядка) повысить количество крейзов, получаемых при вытяжке полимера в ААС.

Добиться такого повышения в обычных условиях эксперимента — не простая задача. Поэтому было желательно, с одной стороны, уменьшить воздействие кристаллизующей среды на недеформированный полимер, а с другой — интенсифицировать процесс СПУ, превратив его из постепенно затухающего в непрерывный. По нашему мнению, все это могло бы выполняться при вытяжке в пластифицирующей среде. Однако при невысоких  $\dot{\epsilon}$  ( $0,001$ – $0,01 \text{ с}^{-1}$ ) растяжение аморфного ПЭТФ в таких жидкостях (бензол, толуол, МПК) приводило к быстрому разрушению образца после образования нескольких микротреции, сразу же превращавшихся в шейки. Ситуация изменилась при повышении скорости вытяжки. Поверхностный слой пленки не успевал пластифицироваться за то время, пока напряжение в растягиваемой пленке поднималось до уровня, необходимого для массового образования крейзов. Их развитие обеспечивало дальнейшую вытяжку, и деформация при разрыве нередко превышала 300% (рис. 6).

Пластифицирующие среды несомненно обладают адсорбционной актив-

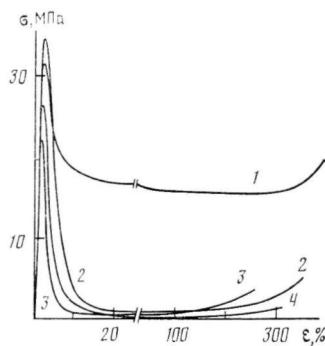


Рис. 6

ностью, т. е. снижают поверхностную энергию полимера. В общем случае можно ожидать, что вызывать образование и развитие крейзов при вытяжке полимера они будут, но лишь в определенном интервале скоростей [14, 15]. Верхняя граница интервала определяется условиями проникновения жидкости внутрь крейза, главным образом вязкостью жидкой среды [1, 2]. Способность жидкости впитываться в стенки крейза лишь затрудняет процесс такой миграции. Более сильное набухание поверхностных слоев полимера при снижении  $\dot{\epsilon}$  приводит к залечиванию дефектов и ускоренной релаксации напряжений. В результате образование крейзов прекращается. Однако при вытяжке ПЭТФ в пропаноле это происходит при скорости, на 4–5 порядков меньшей, чем в бензole [16]. Таким образом, по сравнению с обычными ААС пластифицирующие жидкости имеют гораздо более узкий интервал крейзования.

В этом интервале процесс СПУ переходных областей на границах крейзов может стать непрерывным, если скорость вытяжки будет соответствовать скорости направленной кристаллизации полимера. При этом напряжение стационарного развития деформации (высота плато на кривых  $b-\epsilon$ ) окажется близким к нулю. Именно такие кривые были получены при вытяжке аморфного ПЭТФ в бензole, толуоле и МПК (рис. 6). Если растяжение прекращали, СПУ образца заставляло его изгибаться между захватами. Но это длилось недолго, так как запас ориентированного материала в переходных областях больше не возобновлялся, и промежутки между крейзами кристаллизовались в изотропном состоянии.

При растяжении ПЭТФ в пластифицирующих средах разрушение образцов, как правило, происходило между рабочей частью и лопatkами при  $\epsilon \approx 300-400\%$ . Напротив, образцы ПК при вытяжке в жидких средах разрушались по рабочей части, причем деформация редко превышала 100%. Эти различия могут быть связаны не только с меньшей степенью естественной вытяжки ПК, но и с более низкой скоростью его кристаллизации. Фибриллы в крейзах ПК при вытяжке остаются аморфными и сохраняют способность к набуханию. Это приводит к их разрушению в результате ползучести под нагрузкой. По-видимому, ползучестью в фибриллах объясняются и невысокие разрывные удлинения некристаллизующихся полимеров (ПС, ПММА) при вытяжке в жидких средах, способствующих образованию крейзов. В крейзах ПЭТФ фибриллы даже при вытяжке в ААС становятся кристаллическими, что снижает их ползучесть и соответственно увеличивает деформацию до разрыва. Это согласуется с данными работы [17], где кристаллизация фибрилл рассматривается как возможная причина повышения разрывной прочности крейзующихся смесей полиэфиров при вытяжке в жидких средах.

Полученные результаты показывают, что явления, происходящие при СПУ содержащих крейзы полимеров, по своей сути близки к процессам ориентационной кристаллизации [6] — важного технологического способа получения высокопрочных и высокомодульных волокон. В работе [18] сделано допущение о возможности образования фибриллярных кристаллов при обработке ориентированных аморфных полимеров жидкостями, вызывающими сильное набухание и кристаллизацию. Можно предположить, что кристаллизация и ориентация полимера в ходе самопроизвольного удлинения под воздействием жидкой среды в оптимальных условиях действительно приведет к появлению заметных количеств фибриллярных кристаллов в материале, растянутом через крейзы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 190 с.
2. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. М., 1987. 398 с.
3. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 201.
4. Синевич Е. А., Праздничный А. М., Тихомиров В. С., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1697.
5. Flory P. J. // Proc. Roy. Soc. A. 1956. V. 234. № 1196. P. 60.
6. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М., 1980. 278 с.

7. Синевич Е. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1912.
8. Гроховская Т. Е., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 10. С. 2112.
9. Луковкин Г. М., Пазухина Л. Ю., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2194.
10. Перцов Н. В., Мухаммед Я., Борисова Ф. Н., Козлов П. В. // Физико-хим. механика материалов. 1972. Т. 8. № 2. С. 349.
11. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. С. 1182.
12. Пахомов П. М., Пантаев В. А., Цаплин Б. А., Шаблыгин М. В., Чеголя А. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2320.
13. Синевич Е. А., Быкова И. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 23. С. 349.
14. Тынный А. Н. Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидкых сред. Киев, 1975. 206 с.
15. Праздничный А. М., Синевич Е. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1458.
16. Синевич Е. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 7. С. 485.
17. Kambour R. P., Chu C., Avakian R. W. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1986. V. 24. № 9. Р. 2135.
18. Misra A., Stein R. S., Chu C., Wilkes G. L., Desai A. B. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1975. V. 13. № 5. Р. 303.

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

Поступила в редакцию  
12.08.88

**Ye. A. Sinevich, A. M. Prazdnichnyi, N. F. Bakeev**

**ROLE OF LIQUID MEDIA IN SPONTANEOUS ELONGATION  
OF CRYSTALLIZABLE POLYMERS CONTAINING CRAZES**

**S u m m a r y**

The data on spontaneous elongation of polymers containing crazes under heating and on their swelling in liquid media are compared. The spontaneous elongation is limited by the rate of crystallization of partially oriented polymer on the craze-matrix boundary. Such trained crystallization can affect the structure-mechanical properties of polymers containing crazes.