

УДК 541.64 : 539.3

© 1990 г. А. В. Ефимов, В. Ю. Щерба, А. Н. Озерин,
А. В. Ребров, Н. Ф. Бакеев

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЖИДКОЙ СРЕДЫ НА СТРУКТУРУ МИКРОТРЕЩИН, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния исследована структура микротрещин, образующихся при растяжении ПЭТФ с постоянной скоростью на воздухе и в жидких средах разной химической природы. Средний диаметр фибрillard, соединяющих стенки микротрещин, и расстояние между центрами фибрillard уменьшается при увеличении активности жидкой среды, в контакте с которой проводится деформирование полимера.

При деформировании стеклообразных и кристаллических полимеров могут образовываться специфические микротрещины (крайзы). В отличие от истинных трещин разрушения крайзы заполнены высокодисперсным полимерным материалом. Стенки микротрещин соединяют тяжи ориентированного в направлении растяжения полимера толщиной порядка сотен ангстрем [1–3]. Образование крайзов играет важную роль в процессах деформации и разрушения полимерных материалов [1, 2].

Образование и рост микротрещин существенно облегчается при деформировании стеклообразных и кристаллических полимеров в адсорбционно-активных средах [2, 3]. Для выяснения механизма роста микротрещин, а также действия жидких сред на этот процесс большое значение имеют данные о структуре крайзов: объемной доле фибрillard в микротрещинах, степени дисперсности фибрillardизованного материала, заполняющего микротрещины [1, 4–6].

В настоящей работе методом малоуглового рентгеновского рассеяния охарактеризована структура микротрещин, образующихся при деформировании стеклообразного полимера ПЭТФ, в зависимости от природы среды, находящейся в контакте с полимером.

Использовали пленки ПЭТФ ($M_w=2,7 \cdot 10^4$) толщиной 170 мкм. Образцы ПЭТФ, содержащие микротрещины, были получены при растяжении полимера на воздухе или в контакте с жидкими средами на приборе «Инстрон», скорость деформирования 0,1 мин^{-1} , температура 20°. В качестве жидких сред использовали гексадекан, пропиловый спирт, растворы пропилового спирта в воде разной концентрации – низкомолекулярные вещества, практически не вызывающие при 20° набухания ПЭТФ. Образцы полимера для структурных исследований готовили следующим образом: пленки ПЭТФ растягивали до определенной степени удлинения (на воздухе на 10%, в жидких средах на 50%), а затем помещали в зажимы, которые удерживали образец при постоянной величине деформации. Образцы ПЭТФ, закрепленные в зажимах, находящиеся в контакте со средой, в которой растягивали образец, использовали для дифрактометрических исследований.

Малоугловые фоторентгенограммы пленок ПЭТФ, растянутых на воздухе или в жидких средах, были получены на установке с использованием точечной коллимации. Изучение структуры микротрещин, образующихся при деформировании ПЭТФ, проводили также с помощью малоугловой камеры КРМ-1 с щелевой коллимацией пучка. Угловое разрешение 4'.

Диаметр фибрillard, соединяющих стенки микротрещин, определяли из кривых распределения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния, снятых с помощью щелевой камеры в экваториальном направлении [4, 7]. В работе [4] было показано, что рассеяние от системы фибрillard, расположенных параллельно друг другу и разделенных пустотами при съемке щелевой камерой в экваториальном направлении, описывается в области достаточно больших углов ϕ соотношением $I \approx$

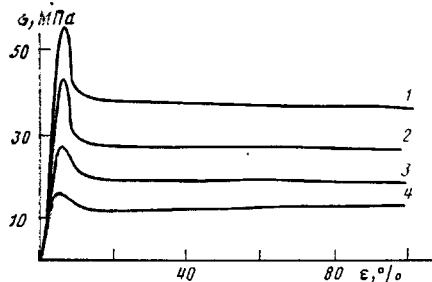


Рис. 1

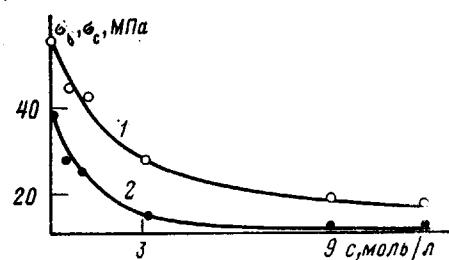


Рис. 2

Рис. 1. Деформационные кривые образцов ПЭТФ на воздухе (1), в растворах пропиленового спирта в воде концентрации 1 (2) и 3 моль/л (3) и в чистом пропаноле (4)

Рис. 2. Зависимость предела вынужденной эластичности σ_b (1), напряжения стационарного развития деформации σ_c (2) для ПЭТФ, растягиваемого в водных растворах пропанола, от концентрации спирта в воде

$\approx k/q^3$, где k — коэффициент, пропорциональный площади поверхности фибрилл. Диаметр фибрилл определяли из следующего соотношения, предложенного в ра-

$$\text{боте [4]: } d = \frac{Q\lambda^3}{k(1-c)\pi^3}, \text{ где } Q = \frac{2\pi}{\lambda^2} \int I_\Phi d\Phi \quad (\text{инвариант кривой малоуглового рассеяния, полученной при съемке в экваториальном направлении}); k = I_\Phi \lambda^3 \text{ в области } \Phi; c - \text{объемная доля фибрилл в микротрещинах. Величина } c \text{ связана со степенью вытяжки полимера в фибриллах микротрещин соотношением } c = 1/\lambda_\Phi. \text{ В то же время известно, что степень вытяжки полимера в фибриллах микротрещин, образующихся при деформировании стеклообразных полимеров на воздухе или в жидкых средах, близка степени вытяжки полимера в шейке [2]. Так, например, величина } \lambda_\Phi \text{ определена для микротрещин, образующихся при растяжении ПЭТФ в гексадекане и в пропиленовом спирте, составляет 4 и 3,8 соответственно, а степень вытяжки ПЭТФ в шейке составляет 4 [8–10]. Поэтому в настоящей работе для микротрещин, образующихся при деформации ПЭТФ как на воздухе, так и в жидкых средах, принимали значение } \lambda_\Phi = 4. \text{ Соответственно в расчетах использовали значение } c = 0,25.$$

Развитие зон пластической деформации — микротрещин при растяжении стеклообразных полимеров сопровождается вытягиванием полимерного материала в фибриллы с поверхности стенок микротрещин с сохранением постоянной степени вытяжки внутри фибрилл. При этом диаметр фибрилл практически не зависит от степени растяжения полимера [1, 3, 8].

Рассмотрим изменение дисперсности фибриллизованного материала микротрещин, образующихся при растяжении ПЭТФ, в зависимости от природы среды, в контакте с которой проводится деформирование полимера.

На рис. 1 представлены деформационные кривые образцов ПЭТФ. При растяжении ПЭТФ на воздухе при напряжениях, на 30–40% меньших предела вынужденной эластичности σ_b (величина относительной деформации $\epsilon \approx 3–4\%$), на поверхности образца зарождаются микротрещины, которые затем растут преимущественно в направлении, перпендикулярном приложенному напряжению. Неупругая деформация ПЭТФ на воздухе в области $\epsilon = 3–10\%$ происходит преимущественно путем развития таких микротрещин. В области удлинений, соответствующих σ_b ($\epsilon \approx 10\%$), в растягиваемом образце формируется шейка. При дальнейшей деформации полимера шейка распространяется вдоль образца, вовлекая кривизны в свою структуру. Поэтому для дифрактометрических исследований были использованы образцы ПЭТФ, растянутые на воздухе на 10%. В таких образцах концентрация микротрещин составляет ~ 300 на 1 см длины образца, их длина достигает нескольких миллиметров, а ширина (линейный размер в направлении растяжения) — нескольких микрометров.

При растяжении ПЭТФ в жидких средах происходит значительное снижение напряжения образования и роста микротрещин. Это приводит

к снижению механических характеристик полимера — σ_b и напряжения стационарного развития деформации σ_c (рис. 1). В ПЭТФ, растягиваемом в жидких средах (используемых в настоящей работе), не образуется шейка, а развитие больших деформаций происходит путем роста микротрещин. На первом этапе (в области относительных удлинений, примерно соответствующих σ_b) рост микротрещин проходит преимущественно перпендикулярно приложенному напряжению. К моменту выхода деформационной кривой на стационарный участок большая часть микротрещин прорастает через поперечное сечение образца. При дальнейшей деформации (область плато на кривой σ — e) происходит увеличение ширины микротрещин [3].

Известно, что при постоянной скорости растяжения полимера уровень напряжений, при котором происходит развитие зоны пластической деформации — микротрещины, зависит от природы среды, находящейся в контакте с полимером, и определяется величиной межфазной поверхностной энергии на границе полимер — среда [3, 11, 12]. В настоящей работе в качестве жидких сред использовали водные растворы поверхностно-активного вещества пропанола, что позволяет в широких пределах изменять активность жидкой среды, оцениваемую по величине снижения механических характеристик полимера. Из рис. 2 видно, что значения σ_b и σ_c ПЭТФ, растягиваемого с постоянной скоростью в водных растворах пропанола, уменьшаются с ростом концентрации спирта в воде, т. е. по мере уменьшения межфазной поверхностной энергии.

Для дифрактометрических исследований были использованы образцы ПЭТФ, растянутые во всех жидкых средах на 50 %. В таких образцах микротрещины прорастают через все поперечное сечение пленки полимера, имеют длину несколько миллиметров и ширину несколько десятков микрон. Их концентрация изменяется от ~300 на 1 см длины образца для ПЭТФ, растянутого в 1 м. растворе пропилового спирта, до 200 для ПЭТФ, растянутого в чистом пропаноле.

На малоугловых фоторентгенограммах образцов ПЭТФ, растянутых на воздухе и в жидких средах с образованием микротрещин, наблюдаются сходные картины: меридиональный рефлекс радиального типа и «штриховой» рефлекс, вытянутый в экваториальном направлении.

Экваториальное рассеяние вызвано разобщенными в пространстве, ориентированными в направлении растяжения фибрillами, соединяющими стенки микротрещин. Из экваториальных кривых малоуглового рассеяния, снятых с помощью щелевой камеры, были рассчитаны структурные характеристики микротрещин ПЭТФ.

На рис. 3 представлены типичные экваториальные кривые распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами, полученные с помощью щелевой камеры, от образцов ПЭТФ, растянутых с образованием крейзов на воздухе и в жидких средах — пропаноле и гексадекане. Видно, что вид кривых рассеяния зависит от природы среды, в контакте с которой проводили деформирование полимера. Кривые малоуглового рассеяния, представленные на рис. 3, характеризуются наличием интерференционных максимумов. Известно, что в данном случае величина большого периода характеризует среднее расстояние между фибрillами, соединяющими стеки микротрещин [6–7]. Видно, что для образцов ПЭТФ, растянутых на воздухе, величина большого периода ($L=22$ нм) в ~1,5 раза больше величины большого периода, соответствующей образцам полимера, растянутым в гексадекане и пропиловом спирте ($L=13,5$ нм) и ($L=16,5$ нм). Из кривых малоуглового рассеяния для ПЭТФ, растянутого на воздухе и в жидких средах, были рассчитаны диаметры фибрill, заполняющих микротрещины. Для образцов ПЭТФ, растянутых на воздухе и в жидких средах, произведение $I\varphi^3$ в области достаточно больших углов рассеяния является примерно постоянной величиной. Это позволяет использовать приведенную выше формулу для расчета диаметров фибрill.

Величина диаметра фибрill для микротрещин, образующихся при растяжении ПЭТФ на воздухе, составляет 9 нм, а для микротрещин, обра-

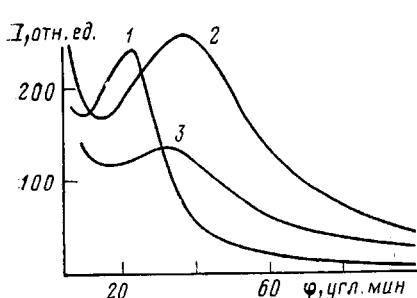


Рис. 3

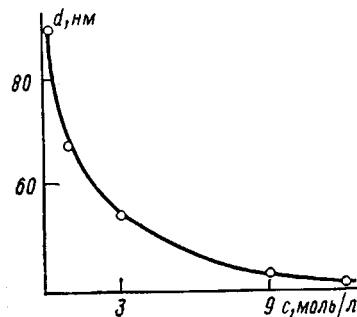


Рис. 4

Рис. 3. Экваториальные φ -I распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами образцами ПЭТФ, растянутыми на воздухе на 10% (1), в гексадекане (2) и пропиловом спирте (3) на 50%

Рис. 4. Зависимость диаметра фибрилл, образующихся при деформировании ПЭТФ в водных растворах пропанола, от концентрации спирта в воде

Рис. 5. Строение границы микротрешины – блочный полимер

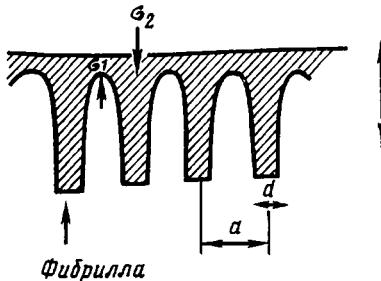


Рис. 5

зующихся при растяжении полимера в гексадекане и пропаноле, эта величина равна 3,5 и 4,0 нм соответственно, т. е. в $\sim 2,5$ раза меньше.

На рис. 4 представлена зависимость диаметра фибрилл микротрешины, образующихся при растяжении ПЭТФ в водных растворах пропанола, от концентрации спирта в воде. Видно, что диаметр фибрилл закономерно уменьшается с увеличением концентрации спирта в растворе. При этом наиболее значительное уменьшение диаметра фибрилл происходит в области малых содержаний спирта в воде ($\approx 0-3$ моль/л). В области больших концентраций величина d сравнительно мало изменяется при увеличении содержания спирта.

Сопоставление данных, представленных на рис. 2 и 4, показывает, что зависимость $d=f(c)$ совпадает с формой кривых зависимости σ_b и σ_c от концентрации поверхности-активного вещества пропанола в воде. Эти данные позволяют заключить, что диаметр фибрилл микротрешины, образующихся при растяжении ПЭТФ, изменяется симбатно изменению активности жидкой среды, находящейся в контакте с полимером. В свою очередь это означает, что диаметр фибрилл микротрешины, образующихся при растяжении ПЭТФ, изменяется симбатно изменению поверхностной энергии на границе полимер – окружающая среда.

Используя значения диаметров фибрилл, рассчитали средние значения расстояний между центрами фибрилл, заполняющих микротрешины, образующиеся при растяжении ПЭТФ в различных средах. Среднее расстояние между центрами фибрилл a связано с величиной диаметра фибрилл соотношением $a=d\lambda_\Phi^{0.5}$. Величина λ_Φ , как мы уже отмечали, слабо зависит от природы среды, в контакте с которой проводится деформирование ПЭТФ [2, 8–10]. Поэтому значения a и d изменяются одинаковым образом в зависимости от активности среды. Так, среднее расстояние между фибриллами изменяется от 19 нм (значения, соответствующего микротрешинам, образующимся при растяжении ПЭТФ на воздухе) до 7–8 нм (соответствующего микротрешинам, образующимся при растяжении ПЭТФ в гексадекане и пропаноле). Зависимость a от концентрации спирта в воде совпадает с формой кривых зависимости диаметра фибрилл от концентрации пропанола.

Полученные данные по изменению диаметра фибрилл крейзов, среднего расстояния между фибриллами в зависимости от природы среды,

в которой проводится деформирование полимера, подтверждают предложенную ранее в работах [1, 5, 6] модель так называемого нестабильного мениска, описывающую механизм роста микротрещин.

В основе этой модели лежат представления об образовании менисков в тонком слое полимера (десятки ангстрем) на поверхности растущих микротрещин при вытягивании полимерного материала в фибрillы (рис. 5). Радиус мениска на рис. 5 равен половине расстояния между фибрillами.

Согласно представлениям авторов работ [1, 5, 6], скорость роста микротрещин пропорциональна градиенту гидростатического давления $\nabla\sigma$ в тонком слое полимерного материала над фибрillой σ_2 и над поверхностью пустоты, расположенной между фибрillами σ_1 , $\nabla\sigma=2(\sigma_1-\sigma_2)/a$. Гидростатическое давление в слое полимерного материала над фибрillой пропорционально среднему напряжению на поверхности крейза S ($\sigma_1 \approx S$), а гидростатическое давление над поверхностью пустоты определяется капиллярным давлением $\sigma_2=4\Gamma/a$ (Γ – поверхностная энергия на границе раздела фаз), так что $\nabla\sigma=\frac{2S}{a}\left(1-\frac{4\Gamma}{Sa}\right)$. Авторы работ [1, 5, 6]

полагают, что при заданной величине напряжения существует единственное расстояние между фибрillами a^* , которому соответствует максимальное значение градиента гидростатического давления и, следовательно, скорости роста микротрещин. Величина a^* определяется из условия $d\nabla\sigma/da=0$ и равна $a^*=8\Gamma/S$. Максимальная скорость роста микротрещин V определяется следующей формулой: $V=S^{2n}\Gamma^{-n}k$, где n и k – параметры, определяемые вязкоупругими свойствами полимера. Таким образом, модель «不稳定ного мениска» предсказывает зависимость скорости роста микротрещин, среднего расстояния между фибрillами от величины межфазной поверхностной энергии.

Можно показать, что при заданной скорости растяжения (постоянная скорость роста крейзов) среднее расстояние между фибрillами связано с величиной межфазной поверхностной энергии и напряжением крейзообразования следующими соотношениями: $a \approx (\Gamma)^{1/n}$; $a \approx S$. Таким образом, модель предсказывает уменьшение a при увеличении активности среды, в контакте с которой проводится деформирование полимера. Эти закономерности согласуются с экспериментальными данными, полученными в нашей работе по изменению диаметра фибрill, расстояния между фибрillами, напряжения крейзообразования в зависимости от активности среды, в контакте с которой проводится деформирование полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Advances Polymer Sci. Crazing in Polymers. V. 52/53. N. Y., 1983.
2. Kambuur 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.
4. Paredes E., Fischer E. W. // Makromolek. Chem. 1979. B. 180. S. 2707.
5. Kramer E. J. // Polymer Engng. and Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 761.
6. Berger L. L., Buckley D. J., Kramer E. Y. // J. Polymer Sci. 1987. V. 25. P. 1679.
7. Brown H. R., Kramer E. J. // J. Macromolec. Sci. B. 1981. V. 19. P. 487.
8. Ефимов А. В., Щерба В. Ю., Озерин А. Н., Ребров А. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед.
9. Синевич Е. А., Бычкова И. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 349.
10. Волынский А. Л., Ярышева Л. М., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 185.
11. Рыжков А. А., Синевич Е. А., Валиотти Н. Н., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 3. С. 212.
12. Ефимов А. В., Мухаммед Я., Шитов Н. А., Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 6. С. 433.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
12.10.88

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

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

**EFFECT OF THE NATURE OF LIQUID MEDIUM ON STRUCTURE
OF CRAZES FORMED IN THE COURSE OF STRAIN
OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE**

S u m m a r y

The structure of crazes formed in the course of stretching of PETP with the constant rate in air and liquid media of various nature has been studied by small-angle X-ray analysis method. The average diameter of fibrils connecting the crazes walls and the distance between centres of fibrils are decreased with increase of activity of a liquid medium contacting with a strained polymer.