

УДК 541.64 : 539.3

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

СТРУКТУРА МИКРОТРЕЩИН, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния исследована структура микротрецчин, образующихся в результате деформирования ПЭТФ на воздухе и в гексадекане при 20–60°. Средний диаметр фибрillard, а также расстояние между центрами фибрillard, заполняющих микротрецчины, растут при увеличении температуры. При всех температурах диаметр фибрillard, образующихся при растяжении полимера на воздухе, в 2–2,5 раза превышает диаметр фибрillard, образующихся при растяжении полимера в жидкой среде. Степень дисперсности фибрillизованного материала, заполняющего микротрецчины, определяется величиной напряжения при формировании кривизн и удельной поверхностной энергией на границе раздела полимер – среда.

Образование микротрецчин (кривизн) играет важную роль в процессах деформации и разрушения полимерных материалов [1–3]. В отличие от истинных трещин разрушения кривизы заполнены высокодисперсным полимерным материалом. Стенки микротрецчин соединяют разобщенные в пространстве фибрillardы толщиной порядка сотен ангстрем. Известно, что образование и рост микротрецчин существенно облегчается при деформировании полимеров в жидких средах [1, 3].

Для выяснения механизма роста микротрецчин большое значение имеет определение их структурных параметров (степени дисперсности фибрillизованного материала, его концентрации в микротреццинах) в зависимости от условий деформирования полимера. Определение структурных параметров микротрецчин в полимерах, ориентированных в жидких средах, представляет также интерес в связи с возможным использованием таких систем в качестве мембран [3].

В настоящей работе методом малоуглового рентгеновского рассеяния охарактеризована структура микротрецчин, образующихся при растяжении ПЭТФ на воздухе и в жидкой среде при разных температурах.

Использовали пленки ПЭТФ толщиной 170 мкм. Образцы ПЭТФ, содержащие микротрецчины, получали при растяжении полимера на воздухе, а также в контакте с жидкой средой гексадеканом на приборе «Инстрон» при 20–60°. Гексадекан в этом интервале температур практически не вызывает набухания ПЭТФ.

Образцы полимера для структурных исследований готовили следующим образом: пленки ПЭТФ растягивали при определенной температуре на воздухе на 10%, в гексадекане на 100%, а затем помещали в зажимы, которые удерживали образец при сохранении постоянной деформации. Пленки ПЭТФ в зажимах, находящиеся в контакте со средой, в которой растягивали образец, использовали для дифрактометрических исследований. Малоугловые фоторентгенограммы пленок ПЭТФ, растянутых на воздухе или в жидкой среде, получали на установке с использованием точечной коллимации. Структуру микротрецчин изучали также с помощью малоугловой камеры КРМ-1 со щелевой коллимацией пучка. Угловое разрешение 4'. Метод определения изменения объема полимерных образцов, растягиваемых в жидкой среде, описан в работе [4].

Развитие зон пластической деформации — микротрецчин при растяжении стеклообразных полимеров сопровождается вытягиванием полимер-

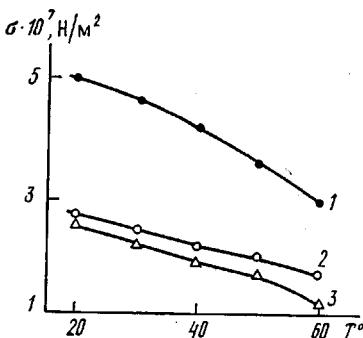


Рис. 1

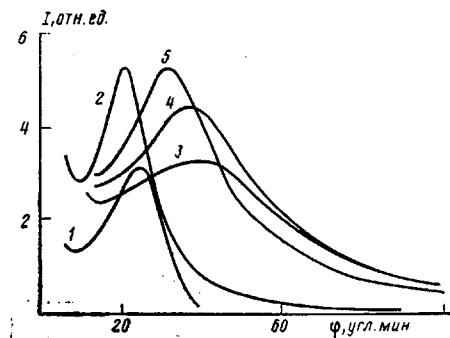


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость σ_v для ПЭТФ, растягиваемого на воздухе со скоростью 0,1 мм/мин (1) σ_c для ПЭТФ, растягиваемого в гексадекане со скоростью 10 (2) и 1 мм/мин (3)

Рис. 2. Экваториальные распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами образцами ПЭТФ, растянутыми на воздухе на 10 (1, 2) и в гексадекане на 100% (3–5) при 40 (1, 4) 60 (2, 5) и 20° (3). Кривые рассеяния смещены относительно друг друга вдоль оси ординат.

ного материала в фибрillы с поверхности стенок микротрещин с сохранением постоянной степени вытяжки внутри фибрилл. При деформировании с постоянной скоростью диаметр фибрill практически не зависит от степени растяжения полимера [3, 5]. Рассмотрим изменение структуры микротрещин, образующихся при растяжении ПЭТФ на воздухе и в жидкой среде, в зависимости от температуры деформирования.

При растяжении ПЭТФ на воздухе при 20–60° образуются микротрещины при напряжениях, на ~30% меньших предела текучести σ_v (этому соответствует относительная деформация 4–5%). При дальнейшей деформации микротрещины растут преимущественно в направлении, перпендикулярном приложенному напряжению. Наиболее интенсивное образование крейзов происходит при растяжении образцов ПЭТФ со скоростью ≤ 1 мм/мин. В этом случае неупругая деформация ПЭТФ в области относительных удлинений 5–10% происходит преимущественно путем роста микротрещин. В области относительных удлинений, соответствующих σ_v ($\varepsilon \approx 7$ –10%), в растягиваемом образце формируется шейка. При дальнейшей деформации ПЭТФ шейка распространяется вдоль образца, вовлекая крейзы в свою структуру.

Поэтому для дифрактометрических исследований были использованы образцы ПЭТФ, растянутые на воздухе при 20–60° на 10% со скоростью 0,1 мм/мин. Концентрация микротрещин в таких образцах составляет ~250 на 1 см длины, длина микротрещин достигает нескольких мм, а ширина – нескольких мкм. Объем пустот, образовавшихся при растяжении ПЭТФ на воздухе, составляет 0,02–0,04 см³ на 1 см³ исходного полимера.

Зависимость σ_v , т. е. величины, в первом приближении характеризующей уровень напряжения, при котором происходит рост микротрещин на воздухе, от температуры представлена на рис. 1.

При растяжении ПЭТФ в гексадекане происходит значительное снижение σ_v и напряжения стационарного развития деформации σ_c , что связано с уменьшением напряжения образования и роста микротрещин. В ПЭТФ, растягиваемом в гексадекане, не образуется шейка, а развитие больших деформаций происходит вследствие роста микротрещин. В области относительных удлинений, соответствующих σ_v , рост микротрещин при растяжении полимера в жидкой среде происходит перпендикулярно приложенному напряжению. При дальнейшей деформации (область плато на кривой $\sigma - \varepsilon$) ширина микротрещин увеличивается. Для дифрактометрических исследований были использованы образцы ПЭТФ, растянутые в гексадекане при 20° со скоростью 10 мм/мин на 15–20%. Затем эти образцы растягивали повторно в жидкой среде при 20–60° со скоростью

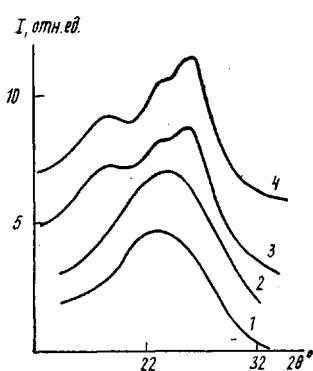


Рис. 3

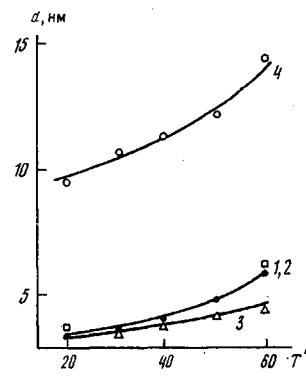


Рис. 4

Рис. 3. Экваториальные кривые рассеяния рентгеновских лучей образцов ПЭТФ, растянутыми на 350% на воздухе (1, 2) и в гексадекане (3, 4) при 20 (1, 3) и 60° (2, 4)

Рис. 4. Температурная зависимость диаметра фибрилл, образующихся при растяжении ПЭТФ в гексадекане со скоростью 0,1 (1), 1 (2), 10 мм/мин (3) и на воздухе со скоростью 0,1 мм/мин (4)

0,1, 1 и 10 мм/мин до $\epsilon=100\%$. Концентрация микротреции в таких образцах не зависит от температуры и составляет ≈ 200 на 1 см длины образца. В образцах ПЭТФ, растянутых в гексадекане, микротреции прорастают через все поперечное сечение пленки полимера, их ширина достигает десятков микрон. Объем пустот, образовавшихся в результате растяжения ПЭТФ в гексадекане на 100%, не зависит от температуры деформирования и составляет $0,95 \text{ см}^3$ на 1 см³ исходного полимера.

На рис. 1 представлена зависимость c_e от температуры.

Образование микротреции при растяжении ПЭТФ на воздухе или в жидкой среде приводит к резкому увеличению интенсивности малоуглового рассеяния по сравнению с недеформированным полимером. На малоугловых фоторентгенограммах образцов ПЭТФ, растянутых на воздухе или в гексадекане при 20–60°, наблюдаются характерные картины рассеяния, связанные с образованием микротреции: меридиональный рефлекс радиального типа и штриховой рефлекс, вытянутый в экваториальном направлении. Появление последнего обусловлено системой разобщенных в пространстве фибрилл, расположенных параллельно друг другу и перпендикулярно плоскости микротреции [6, 7].

Экваториальные кривые распределения интенсивности малоуглового рассеяния, снятые с помощью щелевой камеры, растянутыми образцами ПЭТФ были использованы для определения ряда структурных параметров микротреции: объемной концентрации фибрillизованного материала в микротреции c , диаметра фибрилл d , среднего расстояния между фибрillами a .

Соответствующие кривые для образцов ПЭТФ, растянутых на воздухе и в гексадекане при разных температурах, представлены на рис. 2. Видно, что на кривых рассеяния имеет место интерференционный максимум. При повышении температуры деформирования ПЭТФ наблюдается смещение максимума в область малых углов. Для образцов ПЭТФ, растянутых на воздухе, величина большого периода L в ~2 раза превышает величину большого периода, соответствующую образцам полимера, растянутым в гексадекане.

Объемную концентрацию фибрill в микротреции определяли, используя значение инварианта кривых малоуглового рассеяния Q , изменившегося в абсолютных единицах, а также объема пустот, образовавшихся при растяжении ПЭТФ [5]

$$Q = \frac{2\pi}{\lambda^2} \int_0^\infty I_\Phi d\Phi, \quad c = \frac{Q(V_0 + \Delta V)}{(\Delta\eta)^2 \Delta V},$$

где $\Delta\eta$ – разница электронных плотностей ПЭТФ и гексадекана, λ – длина волны рентгеновского излучения, V_0 – объем исходного образца ПЭТФ, ΔV – объем пустот, образовавшихся в результате деформации образца ПЭТФ в гексадекане.

Ниже представлены значения величины c , определенной для микротрещин, образующихся при растяжении ПЭТФ в гексадекане при разных температурах и скоростях деформирования.

Температура, °С	20	30	40	50
Скорость, мм/мин	0,1/1/10	10	1/10	1/10
c	0,25/0,25/0,24	0,26	0,25/0,26	0,26/0,27

Как видно при 20–50° объемная концентрация фибрилл в микротрещинах составляет 0,24–0,26. При 60° и скоростях деформирования 0,1 и 1 мм/мин c увеличивается до 0,31–0,32.

Величина c связана со степенью вытяжки полимера в фибриллах микротрещин λ_f соотношением $c=1/\lambda_f$. Поэтому степень вытяжки полимера в фибриллах микротрещин, образующихся при растяжении ПЭТФ в гексадекане при 20–50°, равна ~4, соответственно при 60° λ_f уменьшается до ~3,2. Эти значения близки степени вытяжки ПЭТФ в шейке, образующейся при растяжении полимера на воздухе при 20–60°. Степень вытяжки ПЭТФ в шейке при скорости растяжения 1 мм/мин практически не зависит от температуры и составляет ~4,3. Известно, что степень вытяжки ПЭТФ в шейке определяется растяжимостью до предельного значения стабильной сетки, образованной межмолекулярными зацеплениями [8]. Этот фактор определяет и степень вытяжки ПЭТФ в фибриллах микротрещин.

В то же время незначительное снижение степени вытяжки ПЭТФ при его деформации в жидкой среде по сравнению с деформацией на воздухе может быть связано с кристаллизацией полимера внутри микротрещин [9]. В работах [9–11] показано, что полимер в крейзах при растяжении аморфного ПЭТФ в алифатических спиртах, гептане кристаллизуется. На рис. 3 представлены дифрактограммы образцов ПЭТФ, растянутых в гексадекане на 350% при 20 и 60° со скоростью 1 мм/мин. При такой деформации практически весь полимерный материал переходит в фибрillизованное состояние внутри крейзов. На этом же рис. 3 приведены кривые рассеяния рентгеновских лучей образцами ПЭТФ, растянутыми в шейку на воздухе при 20 и 60° со скоростью 1 мм/мин. На дифрактограммах образцов ПЭТФ, растянутых в жидкой среде, хорошо выделяются рефлексы, соответствующие кристаллическому материалу. В то же время ПЭТФ в шейке остается аморфным.

В работах [9–11] было высказано предположение, что кристаллизация ПЭТФ в крейзах обусловлена проникновением активной жидкости в объем возникающих фибрилл и их пластификацией. Полагают, что повышение молекулярной подвижности в результате пластификации способствует быстрой кристаллизации полимерного материала в микротрещинах [9–11]. Следует, однако, отметить, что низкомолекулярная жидкость – гексадекан, использованная в нашей работе, практически не вызывает набухания ПЭТФ даже в области температур, близких температуре стеклования полимера. Так, длительное выдерживание ненапряженного ПЭТФ в гексадекане при 70° не сопровождается кристаллизацией полимера. Можно поэтому полагать, что способность ПЭТФ к кристаллизации в микротрещинах не связана со способностью низкомолекулярной жидкости пластифицировать полимер. Возможно, этот эффект вызван повышенной подвижностью полимерного материала в активной зоне на границе микротрещины – блочный полимер.

Диаметр фибрилл, соединяющих стенки микротрещин, определяли по методу Порода [6, 7]. Было показано, что рассеяние от системы ориентированных, разобщенных в пространстве фибрилл при съемке в экваториальном направлении описывается в области достаточно больших углов рассеяния соотношением $I \approx k/\varphi^3$, где k – коэффициент, пропорциональный площади поверхности фибрилл [6]. Средний диаметр фибрилл рас-

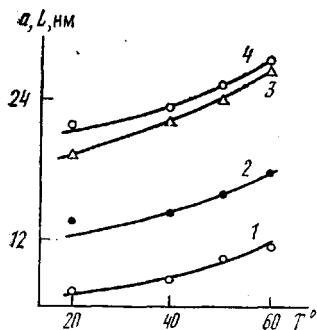


Рис. 5

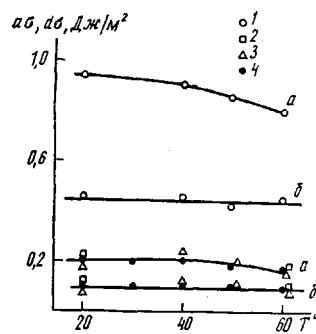


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость расстояния между фибрillами a (1, 3) и величины большого периода L (2, 4) от температуры, при которой происходило растяжение ПЭТФ в гексадекане со скоростью 1 мм/мин (1, 2) и на воздухе со скоростью 0,1 мм/мин (3, 4)

Рис. 6. Температурная зависимость произведения $a\sigma$ (а) и $d\sigma$ (б) для ПЭТФ, растягиваемого на воздухе со скоростью 0,1 мм/мин (1) и в гексадекане со скоростью 0,1 (2), 1 (3) и 10 мм/мин (4)

считывали по уравнению: $\bar{d} = \frac{\langle d^2 \rangle}{\langle d \rangle} = \frac{Q\lambda^3}{k(1-c)\pi^3}$ Для образцов ПЭТФ,

растянутых на воздухе или в гексадекане при 20–60°, произведение $I\Phi^3$ примерно постоянно в области больших φ . Это позволяет использовать приведенную выше формулу для расчета диаметра фибрill. Для этого необходимо также знать концентрацию фибрillизованного материала в микротрецинах c .

Для образцов ПЭТФ, растянутых в гексадекане при разных температурах и скоростях деформирования, использовали приведенные выше значения c . В то же время значения c для микротрецин, образующихся при растяжении ПЭТФ на воздухе, трудно определить с достаточной точностью из-за сопоставимости значения объема пустот, возникающих при деформировании полимера в этих условиях, с ошибкой измерения этой величины. Принимали, что значения c , соответствующие микротрецинам, образующимся при растяжении ПЭТФ на воздухе, совпадают со значениями этой величины, соответствующими образцам полимера, растянутым при тех же условиях в гексадекане.

На рис. 4 представлена зависимость диаметра фибрill, образующихся при растяжении ПЭТФ на воздухе и в гексадекане, от температуры. Видно, что диаметр фибрill закономерно увеличивается с ростом температуры. При этом диаметр фибрill, образующихся при растяжении полимера на воздухе при всех температурах, в 2–2,5 раза превышает диаметр фибрill, образующихся при растяжении полимера в жидкой среде.

Из данных малоуглового рассеяния были также определены средние расстояния между центрами фибрill, заполняющих микротреции. Для полуколичественной характеристики величины расстояния между фибрillами можно использовать угловое положение интерференционного максимума на кривых рассеяния. Известно, что соответствующая угловому положению максимума величина большого периода L характеризует расстояние между фибрillами. В то же время авторы работы [7] пришли к выводу о том, что при наличии достаточно широкого распределения фибрill по размерам величина L может превышать истинное значение межфибрillлярного расстояния. Более точно расстояние между центрами фибрill в микротрецинах a можно определить, используя значения d , рассчитанные по методу Порода. Среднее расстояние между

центрами фибрилл связано с величиной диаметра фибрилл соотношением $a=d\lambda_{\Phi}^{0,5}$ [7, 13]. На рис. 5 приведены значения a и L для образцов ПЭТФ, растянутых на воздухе со скоростью 0,1 мм/мин, и в гексадекане со скоростью 1 мм/мин, в зависимости от температуры. Видно, что значения a и L возрастают с ростом температуры. При всех температурах значения a , L для ПЭТФ, растянутого на воздухе, превышают значения a , L , соответствующие образцам полимера, растянутым в гексадекане.

Значения диаметра фибрилл и межфибриллярного расстояния для ПЭТФ, растянутого при 20–60° на воздухе и в жидкой среде, были сопоставлены с соответствующими значениями напряжения крэйзообразования σ . Оказалось, что произведение величин диаметра фибрилл и напряжения крэйзообразования не зависит от температуры деформирования, а определяется природой среды, в контакте с которой производится растяжение полимера. Так, для образцов ПЭТФ, растянутых на воздухе при 20–60°, величина σd составляет 0,45–0,5 Дж/м², а для образцов ПЭТФ, растянутых в гексадекане в этом же интервале температур со скоростями 0,1; 1 и 10 мм/мин, 0,1 Дж/м². Примерно постоянной величиной как для образцов ПЭТФ, растянутых на воздухе, так и для образцов полимера, растянутых в гексадекане при 20–60°, оказалось произведение σa (рис. 6).

Полученные данные по изменению диаметра фибрилл микротрешин, расстояния между фибриллами в зависимости от температуры деформирования ПЭТФ, а также природы окружающей среды согласуются с моделью так называемого нестабильного мениска, описывающей механизм роста микротрешин [12, 13]. В основе этой модели лежат представления об образовании менисков в тонком слое полимерного материала (десятки ангстрем) на поверхности растущих микротрешин при вытягивании полимерного материала в фибриллы. Согласно представлениям авторов работ [12, 13], скорость роста микротрешин определяется градиентом гидростатического давления в активной зоне на их поверхности. Полагают, что при заданной величине напряжения существует единственное расстояние между фибриллами, которому соответствует максимальное значение градиента гидростатического давления и скорости роста микротрешин. Величина a , согласно этой модели, определяется напряжением крэйзообразования σ и удельной поверхностной энергией Γ на границе раздела полимер – среда: $a\sigma=8\Gamma$. Ранее в работах [6, 13] установлено увеличение расстояния между фибриллами в микротрешинах, образующихся при растяжении на воздухе ПК и ПС, при уменьшении напряжения крэйзообразования, что согласуется с предсказаниями этой модели. При растяжении полимера с постоянной скоростью в средах разной химической природы следует ожидать уменьшения расстояния между фибриллами при уменьшении величины межфазной поверхностной энергии $a\approx\Gamma^{0,5}$ [13].

Экспериментальные данные, полученные в нашей работе (воздрастание d и a , наблюдаемое при повышении температуры деформирования ПЭТФ, т. е. при уменьшении напряжения крэйзообразования, уменьшение a при увеличении активности среды, в которой растягивали полимер, а также инвариантность относительно температуры деформирования величин σd и σa), согласуются с предсказаниями модели нестабильного мениска. Рассчитанная на основе наших экспериментальных данных величина $\Gamma=a\sigma/8$, имеющая в модели нестабильного мениска смысл межфазной удельной поверхностной энергии, для ПЭТФ, растягиваемого на воздухе при 20–60°, составляет ~0,125 Дж/м², а для ПЭТФ, растягивающегося в гексадекане, эта величина в ~5 раз меньше – 0,025 Дж/см². Эти значения совпадают по порядку величины со значениями удельной поверхностной энергии стеклообразных полимеров, находящихся на воздухе или в контакте с жидкими средами. В то же время величина Γ , определенная для ПЭТФ, деформируемого на воздухе, в ~2,5 раза выше удельной поверхностной энергии данного полимера, определяемой из измерений краевых углов смачивания [14]. Возможные причины такого расхождения – локализация внутренних напряжений в поверхностных слоях фибрилл, образующихся при развитии микротрешин.

Таким образом, степень дисперсности фибрillизованного материала, заполняющего микротрешины, определяется величиной напряжения крейзообразования и удельной поверхностной энергией на границе раздела полимер — среда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kambour R. P. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
2. Crazing in Polymer. Advances Polymer Sci. Berlin, 1983. V. 52/53.
3. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 192 с.
4. 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.
5. Ефимов А. В., Щерба В. Ю., Озерин А. Н., Ребров А. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2345.
6. Paredes E., Fisher E. W. // Makromolek. Chem. 1979. B. 180. № 11. S. 2707.
7. Brown H. R., Kramer E. J. // J. Macromolec. Sci. 1981. V. 19. P. 487.
8. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М., 1975. 275 с.
9. Волынский А. Л., Ярышева Л. М., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 185.
10. Лапшина Н. Ф., Казарин Л. А., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 24. № 3. С. 212.
11. Синевич Е. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1912.
12. Kramer E. J. // Polymer Engng Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 761.
13. Berger L. L., Buckley D. J., Kramer E. J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1987. V. 25. P. 1679.
14. Van-Krevelen D. B. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. С. 102.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

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

Поступила в редакцию
10.01.89

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

STRUCTURE OF CRAZES FORMED AS A RESULT OF DEFORMATION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE AT VARIOUS TEMPERATURES

Summary

The structure of crazes formed as a result of deformation of PETP in air and in hexadecane at 20-60° has been studied by small-angle X-ray analysis method. The average diameter of fibrils and the distance between centres of fibrils filling in crazes increase with elevating of temperature. At all temperatures the diameter of fibrils formed as a result of stretching of a polymer in air is 2-2.5 times higher than that for fibrils formed after stretching in the liquid medium. The degree of dispersion of the fibrillated material filling in crazes depends on the value of stress of crazes formation and on the specific surface energy on the polymer-medium interphase.