

УДК 541.64:539.3

© 1991 г. А. Л. Волынский, Е. А. Шматок, Е. М. Уколова,  
О. В. Аржакова, Л. М. Ярышева, Г. М. Луковкин,  
Н. Ф. Бакеев

## О ДВУХ ВИДАХ КРЕЙЗИНГА, РЕАЛИЗУЮЩИХСЯ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

При деформации полимеров наблюдаются два вида крейзинга, имеющих ряд принципиальных различий – классический и делокализованный. Предполагается, что развитие классического крейзинга связано с неидеальностью однородной структуры полимера, что обуславливает случайный характер зарождения крейзов. Развитие делокализованного крейзинга предопределяется выраженной гетерогенностью надмолекулярной структуры кристаллического полимера и обусловлено различием в свойствах его аморфной и кристаллической компонент.

Одним из фундаментальных свойств полимеров является их способность к крейзингу, т. е. способность к самопроизвольному самодиспергированию на агрегаты ориентированных макромолекул коллоидных размеров (фибрилл) под действием растягивающего напряжения. Наличие некоторых видов жидких сред резко облегчает крейзинг, что приводит в процессе растяжения к практическильному переходу полимера в высокодисперсное ориентированное состояние [1, 2]. В то же время хорошо известно, что при деформировании кристаллических полимеров, находящихся выше температуры стеклования  $T_c$ , в жидкых средах [3, 4], а в некоторых случаях и на воздухе [5, 6], развитие пористости в полимере может осуществляться принципиально иначе. В этих случаях не удается выделить и проследить за эволюцией отдельных локализованных зон неупругой деформации полимера и, несмотря на интенсивное развитие пористости, образец деформируется достаточно однородно. Для удобства будем далее называть первый вид развития пористости классическим крейзингом, а второй – делокализованным, так как это было сделано в работе [7].

Возникают следующие вопросы: в чем фундаментальные причины существования двух видов крейзинга и какова взаимосвязь между ними? В чем сходство и различие в структуре возникающих крейзов? Можно ли в одном полимере реализовать два указанных вида крейзинга и каковы факторы, определяющие для полимера выбор того или иного пути развития деформации? Какова эволюция крейзов двух видов, т. е. каковы особенности их зарождения и роста, и существуют ли принципиальные различия во взаимодействии полимера с окружающей жидкой средой? Выяснению указанных вопросов и посвящена настоящая работа.

Объекты и методы исследования изложены в работах [7, 8].

Для ответа на поставленные вопросы необходимо в первую очередь рассмотреть, каковы феноменологические различия классического и делокализованного крейзинга. Классический крейзинг, наблюдаемый обычно при деформировании стеклообразных полимеров в адсорбционно-активных средах (ААС), сопровождается возникновением и развитием локализованных зон неупругой деформации, обладающих фибриллярно-пористой структурой (крейзов) [1, 2]. При этом очень важно отметить, что процесс уширения крейзов происходит таким образом, что непрерывно уменьшается доля неориентированного блочного полимера между крей-

зами, вплоть до полного перехода в ориентированное состояние, подобно тому как это имеет место при деформировании на воздухе с образованием шейки. В области значительных деформаций наблюдается четко фиксируемая стадия коллапса пористой структуры крейзинга [9].

Развитие пористости, характерной для делокализованного крейзинга, которое наблюдается при деформировании кристаллического полимера в жидкой среде, не позволяет обнаружить крейзов с их характерной эволюцией в процессе деформации на электронно-микроскопическом уровне [3, 10]. В этом случае также невозможно наблюдать и изменения соотношения между ориентированной и неориентированной частями полимера. Вследствие резкого увеличения числа зон локальной деформации и уменьшения их размеров весь образец оказывается вовлеченным в неупругую деформацию. Пористость развивается одновременно по всему объему, что является основным отличием делокализованного крейзинга от классического. Именно делокализация неупругой деформации по всему объему и дала название этому виду крейзинга [7].

Для данного вида крейзинга не удается различить структуру пор с помощью электронного микроскопа. Однако информация об их структуре может быть получена с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния и проникания жидкости под действием градиента давления. В ряде работ [1, 3, 4] было показано, что картины рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами в обоих случаях имеют принципиальные отличия. Деформация полимера с образованием классических крейзов дает картину рассеяния в виде двух взаимно перпендикулярных рефлексов (рис. 1, а), во втором же случае имеется вытянутое вдоль меридиана шарообразное диффузное рассеяние со штрихом или без него на экваторе (рис. 1, б). Рентгенограммы, характеризующие структуру классических крейзов (рис. 1, а), были достаточно убедительно интерпретированы на основании их сопоставления с прямыми электронно-микроскопическими данными. Такие картины рассеяния позволяют определять параметры структуры крейзов, т. е. средние размеры фибрillard и пустот. В то же время картины малоуглового рассеяния от структуры, характерной для делокализованного крейзинга (рис. 1, б), не получили в настоящее время однозначного истолкования, так как пока не удается идентифицировать эту структуру независимым методом.

Существуют и другие различия между двумя видами крейзинга. Во-первых, процесс коллапса пористой структуры для делокализованного крейзинга выражен очень слабо или не выражен вовсе. В этом случае нарастание удельного объема в процессе деформации происходит вплоть до разрыва образца [3, 7] без тенденции к его замедлению или тем более к спаду.

Во-вторых, развитие классических крейзов в стеклообразных полимерах обусловливает так называемый эффект множественности [11]. Этот эффект связан с тем, что зарождение крейзов носит локально-критический характер [12], в связи с чем изменение условий деформирования приводит к изменению числа крейзов или, что то же, числа мест локализованного перехода полимера в ориентированное состояние. В свою очередь число таких мест определяет уровень напряжения ориентационного перехода. Оказалось, что в случае делокализованного крейзинга эффект множественности числа мест локализованной пластической деформации не наблюдается [7, 8].

В-третьих, проникновение активной жидкости в полимер в процессе его деформации происходит по-разному. На рис. 2 представлены срезы образцов ПА-6, деформированного в жидкой среде. Хорошо видно, что в случае делокализованного крейзинга в образце развиваются дискретные крейзы, которые являются сквозными каналами в материале. Поэтому контрастирующий краситель вместе с активной жидкостью, в которой проводят деформацию, проникает через все сечение образца. Очевидно, что перенос жидкости в этом случае имеет фазовый характер и осуществляется путем вязкого течения в пористой структуре растущих крейзов [8]. В случае делокализованного крейзинга на срезах образцов наблюдается

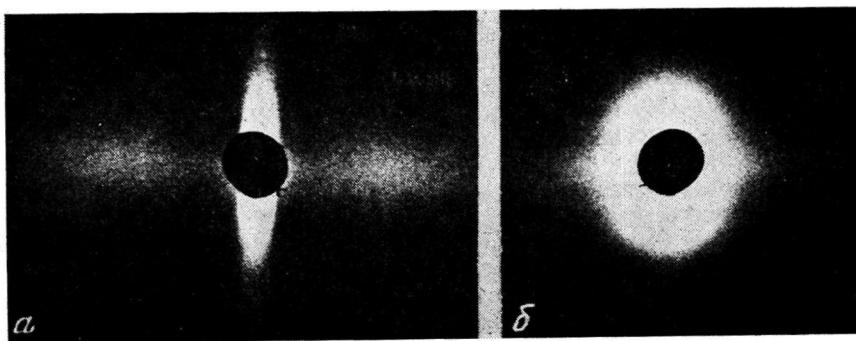


Рис. 1. Картинь малоуглового рентгеновского рассеяния в случае классического крейзинга (ПЭТФ, деформированный на 100% в генэйкозане) (а) и делокализованного крейзинга (отожженный при 140° ПВ, деформированный в *n*-пропаноле на 100%) (б)

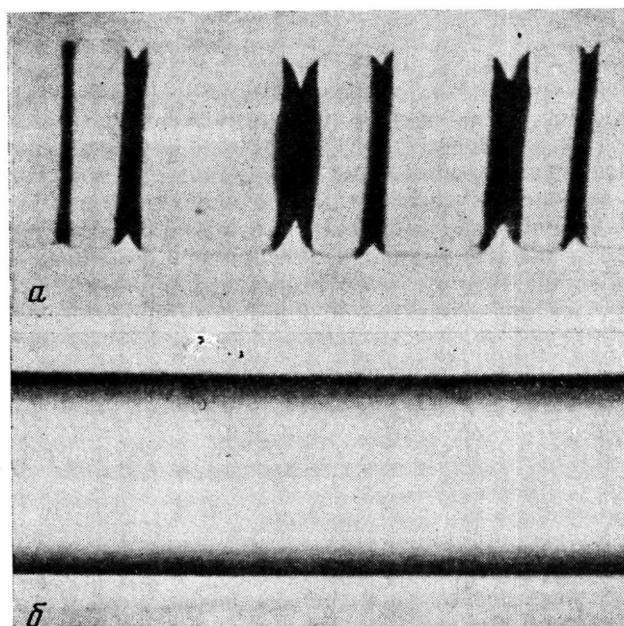


Рис. 2. Световые микрофотографии срезов образцов ПА-6, деформированных по механизму классического (а) и делокализованного (б) крейзинга [8]

отчетливо выраженный диффузионный фронт, свидетельствующий о молекулярной дисперсности проникающего жидкого компонента.

Различие в механизме транспорта активной жидкости весьма характерным образом отражается на механическом отклике деформированных полимеров. На рис. 3 представлена зависимость относительного предела вынужденной эластичности ПА-6, деформируемого в парах активных жидких сред по механизму классического и делокализованного крейзинга, от их относительного давления [13]. Хорошо видно, что в случае делокализованного крейзинга молекулярная диффузия при любых давлениях пара активного компонента позволяет проникать ему в полимер и влиять на механическое поведение. В случае же классического крейзинга имеется некоторый интервал давлений паров активного компонента, в котором снижения предела вынужденной эластичности  $\sigma_{v.e}$  не наблюдается. Наличие этого интервала связано с тем, что для реализации классического крейзинга необходимо возникновение жидкой фазы, начало конденсации которой определяется критическим размером поверхностного дефекта и зависит поэтому от относительного давления паров. Сконденсированная-

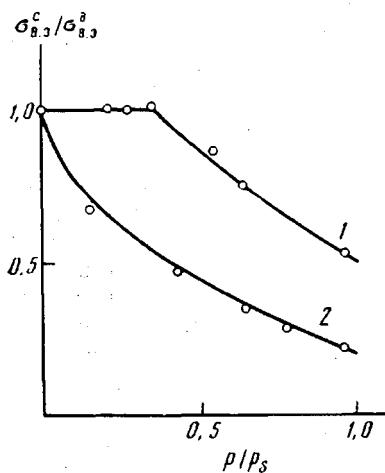


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость снижения предела вынужденной эластичности  $\sigma_{8,3}$  ПА-6 от относительного давления пара  $p/p_s$  активной жидкости в случае классического (1) и делокализованного крейзинга (2) [8]

Рис. 4. Изменение диаметра пор (1, 3) и фибрill (2, 4) в процессе перехода от классического крейзинга к делокализованному для ПА-6 (1, 2) при изменении содержания пластификатора и ПП с различной температурой отжига (3, 4)

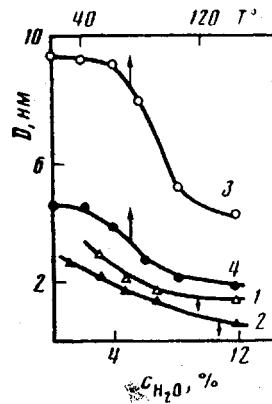


Рис. 4

ся в поверхностных микродефектах жидкость индуцирует развитие пористой структуры крейзов и движется вместе с растущим крейзом, заполняя его микропустоты путем фазового переноса (вязкого течения) (рис. 2). Другими словами, если при делокализованном крейзинге наблюдается объемное проникновение молекулярно-диспергированного активного компонента, то для проявления классического крейзинга характерен фазовый перенос активной жидкости вдоль развивающихся поверхностей раздела, и этот процесс начинается только после адсорбции достаточного количества активной жидкости на поверхности критического дефекта.

Механизмы транспорта активной жидкости при деформировании полимера по тому или иному виду крейзинга были рассмотрены в работе [14] для широкого круга полимеров. Оказалось, что эффективность действия жидких сред увеличивается с ростом модуля упругости материала для случая классического крейзинга и падает для делокализованного. Этот эффект обусловлен тем, что скорость роста классических крейзов прямо зависит от уровня напряжения, запасаемого материалом [15]. В свою очередь скорость роста крейзов определяет эффективность действия активной жидкости: чем выше скорость роста крейзов в данной среде, тем сильнее она влияет на механический отклик материала, и наоборот. Естественно, что модуль, характеризующий способность материала запасать механическую энергию, должен в этом случае быть пропорционален эффективности действия среды. Для делокализованного крейзинга эффективность действия жидкости лимитируется ее диффузией в объем полимера. В этом случае, наоборот, чем ниже модуль материала, тем меньше интенсивность молекулярного взаимодействия и тем выше доля свободного объема. В свою очередь чем выше доля свободного объема, тем легче осуществляется процесс диффузии [16] и тем выше эффективность действия жидкой среды.

Выше отмечали, что классический крейзинг наблюдается главным образом у стеклообразных, а делокализованный — у кристаллических полимеров. Однако в последние годы было показано, что в кристаллических полимерах могут быть реализованы оба вида крейзинга [7, 8]. Одним из таких объектов является изотактический ПП, на котором впервые была

реализована структура типа «hard elastic» [5, 6]. В работе [10] было показано, что изотактический ПП деформируется в ААС по механизму классического, а в жидкостях, вызывающих набухание,— по механизму делокализованного крейзинга. Аналогичные явления наблюдаются для ПА-б [13]. В ААС, например в диоксане, наблюдается классический крейзинг, тогда как пластифицирующая жидкость (вода) не вызывает образования дискретных крейзов (рис. 2), хотя и проникает в процессе растяжения в полимер и влияет на его механический отклик [8].

Как было отмечено выше, делокализованный крейзинг может развиваться и в отсутствие активных жидкостей. В этом случае особый вид деформации обусловлен ламелярной кристаллической структурой полимера [5, 6]. Кроме того, делокализованный крейзинг может быть реализован при деформировании ПП в жидких средах, не вызывающих его набухания. Для этого достаточно отжечь ПП при повышенных температурах [7, 10]. Такой отжиг, хотя и не приводит к образованию ламелярной структуры, позволяет осуществить делокализованный крейзинг при деформировании ПП как в набухающих, так и в ненабухающих жидких средах. Следовательно, еще одним фактором, приводящим к изменению вида крейзинга, может быть надмолекулярная организация исходного полимера. Крайним случаем, демонстрирующим эффективность этого факто-ра, является отмеченная выше способность ряда полимеров к образова-нию структуры типа «hard elastic» при их растяжении на воздухе.

Еще одним способом, позволяющим осуществить переход от классиче- ского крейзинга к делокализованному, является пластификация полиме-ра. Было показано, что введение в ПВХ 25 % пластификатора (диоктил- фталата) приводит к развитию в нем делокализованного крейзинга при деформировании в ААС [17]. В то же время непластифицированный ПВХ деформируется в той же среде с образованием классических крейзов. Уве-личение содержания пластификатора в ПА-б также способствует посте-пенной замене классического крейзинга делокализованным [8].

Переход от классического крейзинга к делокализованному путем пла- стификации полимера [8] или путем его отжига [7] сопровождается однотипными структурными перестройками. На рис. 4 представлена за- висимость эффективных диаметров фибрилл и пустот в крейзах ПА-б и ПП, рассчитанных из данных по проницаемости жидкостей под действием градиента давления, от содержания пластификатора (воды) в ПА-б (кри- вые 1, 2) и от температуры отжига изотактического ПП (кривые 3, 4). Хорошо видно, что переход от классического крейзинга к делокализован- ному сопровождается заметным уменьшением диаметра пор и фибрилл в обоих случаях. Дисперсность полимера и проникающей в него жидкости непрерывно растет по мере перехода механизма деформирования от клас- сического к делокализованному крейзингу. В конце этого перехода диа-метр пустот достигает размеров  $\sim 10\text{--}20 \text{ \AA}$ , что соизмеримо с молекуляр-ными размерами активной жидкости. Неудивительно, что механизм транс- порта жидкости при этом изменяется от фазового к диффузионному.

Таким образом, проведенный выше анализ позволяет высказать ряд соображений, дающих ответы на вопросы, поставленные в начале статьи. Механизм классического крейзинга неоднократно рассматривался в лите- ратуре и может быть сформулирован следующим образом [12]. Иниции- рование классического крейза обусловлено неидеальностью достаточно однородной структуры реального стеклообразного полимера, содержащего множество дефектов, различающихся по степени «опасности». Зарожде- ние каждого крейза имеет локально критический характер, в связи с чем количество крейзов зависит от условий деформирования полимера и от качества его поверхности. Родившись на неоднородности структуры или другом дефекте, крейз распространяется в направлении, перпендикуляр- ном оси приложенного напряжения в достаточно однородной упругой среде. После проникновения через все поперечное сечение образца крейз начинает уширяться, в результате чего основная масса полимера переходит в ориентированное состояние. Уширение крейза приводит к увеличе-нию длины фибрилл внутри него, а следовательно, и их гибкости, вслед-

ствие чего и становятся возможными их эффективные соударения, приводящие к коллапсу (коагуляции) этой коллоидной системы [9].

Принципиально иная картина наблюдается при реализации делокализованного крейзинга, необходимым условием развития которого является максимальная структурная неоднородность полимера на микроуровне. Эта неоднородность характерна для структуры кристаллических полимеров, представляющих собой весьма регулярную систему очень мелких (~100 Å) кристаллитов, находящихся в матрице неупорядоченной аморфной фазы того же полимера. Хотя такой неоднородностью обладают практически все кристаллизующиеся полимеры, многие из них проявляют способность к классическому крейзингу [7, 8]. По-видимому, для реализации делокализованного крейзинга необходимо еще и достаточно резкое различие в свойствах кристаллических и аморфных областей. Такое различие достигается, например, в том случае, когда аморфные области переходят из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

В этой связи становится понятной роль набухающих жидких сред, которые, сорбируясь в аморфных областях, пластифицируют их, разрыхляют и переводят из стеклообразного состояния в высокоэластическое [13]. При этом оказывается неважно, в какой жидкости проводят после растяжение полимера: объемно-набухающей или ААС, поскольку в обоих случаях развивается делокализованный крейзинг. Наличие пластификатора в аморфных областях полимера не только переводит их из стеклообразного в высокоэластическое состояние, но и принципиальным образом изменяет и механизм транспорта активной жидкости в полимер от вязкого течения во взаимосвязанных порах в случае классического крейзинга к диффузионному проникновению при делокализованном крейзинге. В последнем случае механизм проникновения активной жидкости в полимер ближе к явлению увеличения набухаемости спичного каучука при его растяжении в растворителе [18], чем к собственно крейзингу. Действительно, аморфная составляющая в таких материалах находится выше  $T_c$ , что сближает их по свойствам со спичевыми каучуками. Неудивительно, что и механизм транспорта совместимой жидкости в растягиваемый полимер имеет диффузионный характер в обоих случаях.

В работах [7, 8] показано, что, изменяя ряд параметров, определяющих свойства полимера, и условия деформации, можно постепенно переходить от одного вида крейзинга к другому через непрерывный ряд промежуточных состояний (рис. 4, кривые 1, 2). Этот переход сопровождается постепенным уменьшением размеров пор и фибрillard, т. е. увеличением степени дисперсности материала. Такого рода дробление полимера постепенно приводит к достижению столь малых размеров пор и фибрillard, что понятие фазы (жидкость в поре или протяженная фибрillard в жидкой среде) утрачивает свой смысл, так как их размеры становятся соизмеримыми с молекулярными размерами. Естественно, что при этом фазовый поток вязкой жидкости в порах крейзов постепенно преобразуется в диффузионный поток отдельных молекул активной жидкости, движущейся в практически непористом, но разрыхленном материале.

Переход аморфных областей кристаллического полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое и связанное с ним изменение механизма транспорта активной среды не является единственным способом изменения механизма деформации от классического крейзинга к делокализованному. К аналогичным последствиям приводит и отмеченное выше изменение надмолекулярной структуры полимера. Увеличение степени кристалличности и совершенствование кристаллической структуры, очевидно, также вызывает увеличение различий в свойствах кристаллической и аморфной составляющей полимера. Как следует из работы [16], рост степени кристалличности может вызывать заметное разрыхление аморфных областей, что резко увеличивает их проницаемость по отношению к низкомолекулярным пенетрантам даже в отсутствие внешнего напряжения. В конце концов это может привести к ситуации, когда для инициирования делокализованного крейзинга вообще не понадобится активная жидкость, т. е. реализуется структура типа «hard elastic». Неупр

гая деформация в этом случае из-за сильных различий в свойствах кристаллической и аморфной фаз осуществляется в первую очередь путем раздвижения кристаллитов вследствие роста микропустот в разрыхленных аморфных областях. Данный процесс должен сопровождаться переходом части кристаллической фазы в аморфное состояние и разрыхлением и ориентацией межкристаллитных областей, что способствует проникновению окружающей жидкости в полимер. Очевидно, что при такой деформации существует только стадия уширения этих областей по всему объему одновременно и отсутствуют стадии зарождения и поперечного роста, характерные для классического крейзинга. Поскольку аморфная составляющая кристаллического полимера делокализована по его объему (такой полимер можно рассматривать как систему, состоящую из мелких кристаллитов, диспергированных в аморфной непрерывной матрице), развитие пористости, зарождающейся в этих областях, тоже будет делокализовано по всему объему полимера.

Понятно, что при таком механизме деформации с одновременным растяжением всех аморфных прослоек количество мест неупругой деформации предопределено количеством прослоек, определяющихся исходной надмолекулярной кристаллической структурой полимера, которое не будет зависеть от внешних условий. Именно поэтому для случая делокализованного крейзинга не наблюдается эффекта числа мест локализованной пластической деформации.

Огромное количество зон пластической деформации, возникающих в случае делокализованного крейзинга, объясняет и отсутствие коллапса пористой структуры, характерное для данного вида деформации. Переход в ориентированное состояние в столь малых объемах не может привести к образованию протяженных фибрill, имеющих высокую гибкость так как раньше израсходуется материал очень малых кристаллитов из которых вытягивается материал фибрill. Наличие относительно коротких и толстых фибрill в такой структуре препятствует их коллапсу, и система сохраняет высокую пористость вплоть до разрушения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamboor R. P. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
2. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 192 с.
3. Ефимов А. В., Бондарев В. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1640.
4. Волынский А. Л., Штанчаков А. Ш., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2445.
5. Cannon S. L., McKenna G. B., Statton W. O. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1976. V. 11. P. 1.
6. Quupp R. C., Brody H. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1971. V. 5. № 4. P. 721.
7. Шматок Е. А. Дис ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1989. 162 с.
8. Уколова Е. М. Дис ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1989. 191 с.
9. Волынский А. Л., Александров А. Г., Гроховская Т. Е., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2114.
10. Шматок Е. А., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1752.
11. Волынский А. Л., Луковкин Г. М., Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 27. № 11. С. 2357.
12. 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. 2192.
13. Волынский А. Л., Ярышева Л. М., Уколова Л. М., Козлова О. В., Вагина Т. М., Кечекян А. С., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2614.
14. Ярышева Л. М., Шматок Е. А., Уколова Е. М., Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 7. С. 529.
15. Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2149.
16. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. 312 с.
17. Волынский А. Л., Уколова Е. М., Ярышева Л. М., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 593.
18. Волынский А. Л., Уколова Е. М., Ярышева Л. М., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 859.

**A. L. Volynskii, Ye. A. Shmatok, Ye. M. Ukolova, O. V. Arzhakova,  
L. M. Yarysheva, G. M. Lukovkin, N. F. Bakeev**

**ON TWO TYPES OF CRAZING REALIZING IN THE COURSE  
OF STRAIN OF POLYMERS**

**S u m m a r y**

Strain of polymers is accompanied by two types of crazing having some principal differences – the classic and delocalized ones. The development of the classic crazing is assumed to be related with heterogeneity of the polymer structure resulting in the random arising of crazes. The development of the delocalized crazing is related with heterogeneity of the supermolecular structure of the crystalline polymer and is a result of the difference in properties of its amorphous and crystalline components.