

УДК 541.64:539.3

© 1992 г. А. Л. Волынский, И. В. Чернов, Л. М. Ярышева,
Г. М. Луковкин, Н. Ф. Бакеев

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА УШИРЕНИЯ КРЕЙЗОВ В СТЕКЛООБРАЗНОМ ПОЛИМЕРЕ, ДЕФОРМИРУЕМОМ В АДСОРБИОННО-АКТИВНОЙ СРЕДЕ

С помощью световой микроскопии изучен процесс уширения крейзов в ПВХ и ПЭТФ в процессе их растяжения в жидкых средах под действием постоянного напряжения. Обнаружено, что скорость уширения каждого крейза в этих условиях постоянна, однако не одинакова для различных крейзов. Получены распределения по скоростям уширения крейзов и показано, что их вид зависит от величины приложенной нагрузки, природы жидкой среды и температуры. Предложен механизм наблюдаемых явлений.

В настоящее время процесс холодной вытяжки полимеров в жидких адсорбционно-активных средах исследован достаточно подробно. Главной особенностью такой вытяжки является то обстоятельство, что переход полимера в ориентированное состояние осуществляется в узких дискретных зонах (крейзах), имеющих высокодисперсную фибриллярно-пористую структуру [1, 2]. Процесс крейзинга стеклообразных полимеров в присутствии жидких сред весьма сложен и может быть условно разбит на несколько стадий (рис. 1): зарождение индивидуальных крейзов (1), линейный рост (2) и, наконец, стадия их уширения (3), которая продолжается вплоть до разрушения образца. Необходимо отметить, что основная масса блочного полимера переходит в ориентированное высокодисперсное состояние именно на последней из указанных стадий крейзинга — на стадии уширения индивидуальных крейзов. Тем не менее именно эта стадия изучена в наименьшей степени.

Известны основные закономерности зарождения крейзов, связь этого процесса с дефектностью исходного полимера и внешними параметрами процесса его нагружения [3, 4]. Не менее подробно исследован рост индивидуальных крейзов [5, 6]. Эти стадии крейзинга во многом определяют и характер механического отклика деформируемого полимера [5, 7]. Известно, что стадия уширения крейзов тоже существенным образом влияет на механическое поведение деформируемого полимера. Это влияние заключается в существовании так называемого фактора множественности числа мест локализованной пластической деформации, подробно рассмотренного в работе [8]. Очевидно, что для создания полной картины такого сложного явления, как крейзинг, необходимо подробное исследование всех его стадий и установление взаимосвязи между ними.

В данной работе сделана попытка охарактеризовать процесс уширения крейзов с помощью прямого микроскопического метода.

Для исследований использовали пленки изотропных аморфных полимеров промышленного изготовления толщиной 100 мкм (ПЭТФ) и ~120 мкм (ударопрочный ПВХ). Последний полимер содержал 30% каучукоподобного наполнителя (приви-

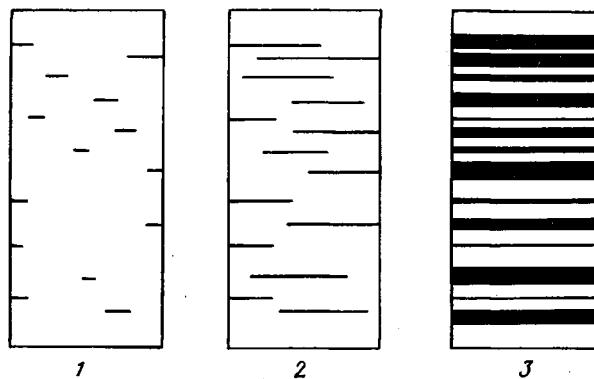


Рис. 1. Различные стадии крейзинга стеклообразных полимеров в присутствии жидких сред: 1 — зарождение, 2 — линейный рост, 3 — уширение крейзов

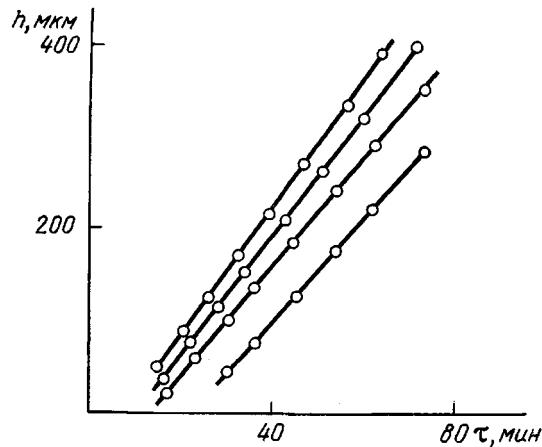


Рис. 2. Зависимость ширины крейзов h , развивающихся в ударопрочном ПВХ под нагрузкой 13,8 МПа в среде этанола при 20° , от времени деформирования τ

той сополимера бутадиена со стиролом и метилметакрилатом). Уширение крейзов исследовали на образцах полимеров в виде двусторонней лопатки с размерами рабочей части 6×22 мм на установке, детальное описание которой можно найти в работе [9]. В течение времени эксперимента проводили последовательную регистрацию на фотопленку отдельных уширяющихся крейзов в образце, находящемся под постоянной нагрузкой в жидкой среде при определенной температуре. Ширину крейзов измеряли проектором. С учетом общего увеличения точность измерения была не менее 3 мкм.

На рис. 2 представлены зависимости ширины нескольких индивидуальных крейзов h , проросших через все поперечное сечение образца ПВХ, от времени действия нагрузки τ . Видно, что скорость уширения каждого индивидуального крейза постоянна (линейность зависимости h от τ). В то же время скорости уширения индивидуальных крейзов в одном и том же образце при одинаковых и тех же условиях испытаний (величина напряжения, геометрия образца, температура, природа жидкой среды) могут заметно различаться. Рассчитанное максимальное отклонение от среднего значения скорости уширения для крейзов, представленных на рис. 2, составило $\sim 10\%$. Такое поведение имеет определенное сходство со стадией линейного роста крейзов [5]. Действительно, хотя скорости линейного роста каждого индивидуального крейза близки к ве-

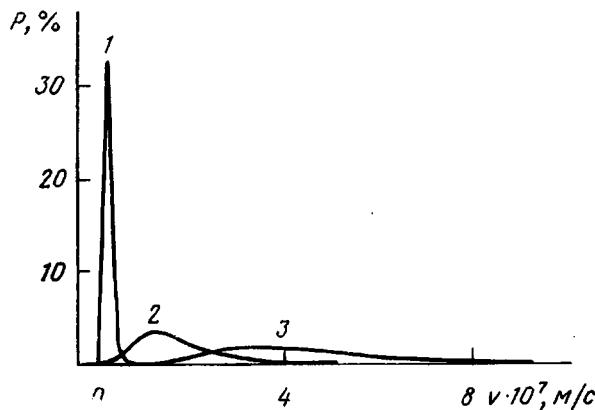


Рис. 3. Распределения по скоростям уширения крейзов v , полученные при деформировании ПЭТФ под нагрузками 16,4 (1); 18,0 (2) и 19,6 МПа (3) в этаноле при 20°

личинам постоянным, сами скорости настолько отличаются друг от друга, что для описания этой стадии крейзинга в работах [5, 6, 10] пришлось оперировать распределениями по скоростям.

Очевидно, что для адекватного охарактеризации процесса крейзинга в целом стадия уширения крейзов должна описываться с помощью соответствующих распределений по скоростям так, как это было сделано в работах [5, 6, 10] для стадии их линейного роста. Эта часть работы была выполнена с использованием ПЭТФ, поскольку основное исследование других стадий крейзинга сделано ранее с использованием этого полимера.

Для получения представленных на рис. 3 данных были измерены скорости уширения не менее чем 150 индивидуальных крейзов. Было установлено, что крейзы, образующиеся в ПЭТФ в исследованном диапазоне условий, уширяются с постоянной скоростью, т. е. зависимость ширины крейзов от времени хорошо описывается линейной зависимостью.

Из рис. 3 следует, что скорость уширения крейзов при действии постоянной нагрузки в жидкой среде не является величиной одинаковой для всей совокупности крейзов, возникающих в этих условиях. В каждом случае имеется распределение по скоростям уширения с ярко выраженным максимумом, определяющим наиболее вероятную величину скорости уширения крейзов. В масштабах одного образца различие в скоростях уширения не столь сильно выражено, однако в одинаковых условиях нагружения, при постоянной температуре и в одной и той же жидкой среде скорости уширения индивидуальных крейзов могут различаться весьма сильно. Например, при действии постоянной нагрузки 16,4 МПа соответствующие скорости уширения могут изменяться от $1,3 \cdot 10^{-8}$ до $5,4 \cdot 10^{-8}$ м/с.

Еще одной особенностью полученных данных является влияние постоянной нагрузки на характер распределений по скоростям уширения крейзов. Даже незначительное увеличение приложенного напряжения приводит к расширению распределений и смещению наиболее вероятных значений в область более высоких скоростей уширения крейзов. Естественно, что с увеличением напряжения резко возрастает и число крейзов, возникающих в полимере [4]. На рис. 4 представлена зависимость наиболее вероятной скорости уширения, полученной из распределений на рис. 3, от величины приложенной нагрузки. Хорошо видно, что эта зависимость спрямляется в полулогарифмических координатах.

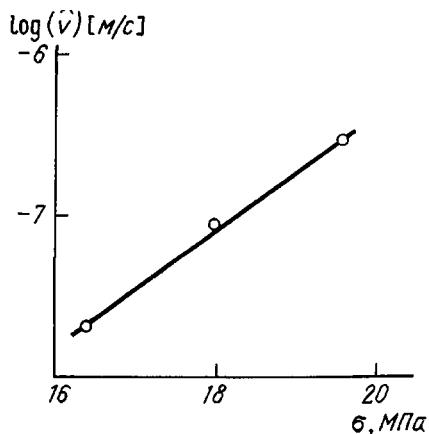


Рис. 4. Зависимость наиболее вероятной скорости уширения крейзов \hat{v} , образующихся при деформировании ПЭТФ в этаноле при 20° , от величины нагрузки σ

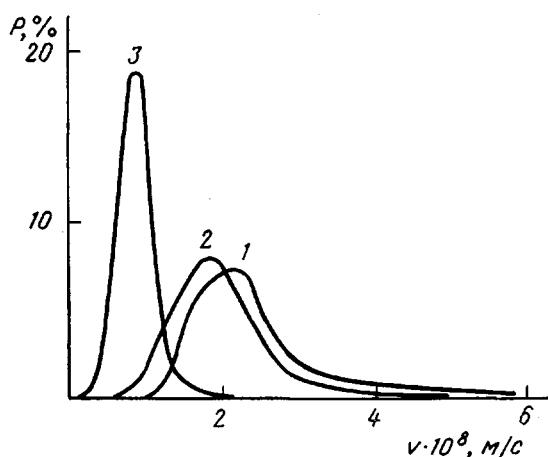


Рис. 5. Распределения по скоростям уширения крейзов v , полученные при деформировании ПЭТФ в этаноле (1), n -пропаноле (2) и n -бутаноле (3) при 20° под нагрузкой 16,4 МПа

Перейдем теперь к рассмотрению влияния природы адсорбционно-активной жидкости на скорость уширения крейзов в условиях действия постоянной нагрузки. Из рис. 5 следует, что механическое напряжение не единственная причина, определяющая распределение по скоростям уширения крейзов: с увеличением поверхностной активности жидкости по отношению к ПЭТФ, которая растет с увеличением углеводородного радикала в молекуле спирта, скорость уширения крейзов заметно уменьшается. Необходимо снова отметить, что этот эффект в полной мере аналогичен соответствующему изменению скорости линейного роста крейзов в зависимости от природы жидкой среды [7]. В данном случае более активная в адсорбционном отношении жидкость реализует меньшую скорость уширения крейзов. Очевидно, что этот эффект связан с кинетикой проникновения жидкости в зону активной деформации полимера, поскольку чем выше адсорбционная активность жидкости, тем выше ее вязкость и ниже коэффициент диффузии в блочном полимере, которые соответственно изменяются с увеличением длины углеводородного радикала.

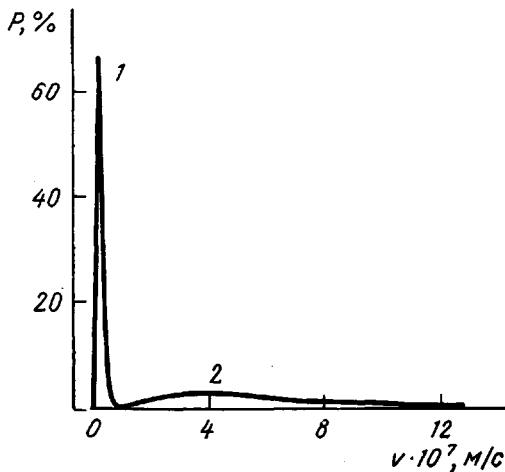


Рис. 6. Распределения по скоростям уширения крейзов v , полученные при деформировании ПЭТФ в этаноле при 20° (1) и 25° (2) под нагрузкой 16,4 МПа

В связи с этим не удивительно, что кривая распределения смещается в область меньших скоростей уширения при переходе от этилового спирта к бутиловому. Менее понятен эффект сужения кривой распределения по скоростям уширения крейзов, развивающихся в бутиловом спирте по сравнению с этиловым и пропиловым спиртами.

И наконец, еще одним фактором, определяющим процесс уширения крейзов, является температура опыта. На рис. 6 представлены кривые распределения по скоростям уширения крейзов в среде этилового спирта при постоянной нагрузке 16,4 МПа и температурах 20° (кривая 1) и 25° (кривая 2). Видно, что изменение температуры всего на 5° сильно влияет на скорость уширения крейзов. Это свидетельствует о высоком значении энергии активации процесса. Увеличение температуры резко увеличивает скорость уширения крейзов и расширяет распределение по скоростям. Влияние температуры на уширение носит сложный характер, поскольку этот фактор определяет целый ряд важных условий процесса: вязкость жидкости, скорость ее диффузии в блочный полимер и поверхность активности, модуль полимера и число зарождающихся крейзов.

Итак, в данной работе установлено, что уширение крейзов происходит с постоянной скоростью, однако каждый крейз имеет свое значение скорости уширения, в связи с чем необходимо анализировать соответствующие кривые распределения по скоростям уширения. Вид кривых уширения зависит от величины приложенной нагрузки, природы активной жидкости и температуры. Очевидно, что скорости уширения крейзов определяют вид кривой ползучести полимера в жидкой среде под действием постоянной нагрузки.

Полученные данные впервые позволяют сделать обоснованные предположения о механизме крейзинга полимера в жидкой среде в целом. Для их объяснения необходимо хотя бы кратко рассмотреть всю совокупность физических явлений, сопровождающих крейзинг полимера в присутствии жидкой среды.

При нагружении полимера в жидкой среде на первом этапе происходит зарождение крейзов. Как было показано ранее [3, 4], это происходит в основном на поверхностных дефектах реального материала. Набор таких дефектов неоднороден, дефекты различаются степенью «опасности» и могут стать местами зарождения крейзов при различных уровнях напряже-

ния. С точки зрения микромеханики участки блочного полимера с различной дефектностью в разной степени являются концентраторами напряжения. Следовательно, в условиях макроскопически одинакового уровня прикладываемого напряжения, усредненного в масштабе одного образца, на локальном уровне будет возникать неоднородность напряженного состояния полимера, соответствующая степени дефектности определенного участка образца. Уровень макроскопического напряжения будет в целом определять количество мест в образце, где в результате нагружения достигается критическое напряжение и возникает локальная пластическая деформация, приводящая к образованию крейза. Однако различные локальные уровни напряжения, зависящие от геометрии дефекта, будут определять кинетику зарождения крейзов в конкретных участках образца. Этот фундаментальный факт является главной причиной неодновременного зарождения крейзов.

По-видимому, величина локального напряжения в области вершины проросшего крейза также определяется геометрией дефекта, на котором зародился данный крейз. Следовательно, чем более «опасным» является дефект, тем раньше на нем зарождается крейз и тем выше уровень локального напряжения в его вершине. Последний факт влияет на кинетику прорастания крейзов, поскольку скорость роста крейза зависит от уровня концентрации напряжения в области его вершины. Соответственно, крейзы, которые зарождаются раньше, имеют более высокую скорость линейного роста. Такой вывод следует из прямых микроскопических наблюдений [5]. В результате этого и формируется в полимере распределение по скоростям роста крейзов.

Процесс зарождения крейзов хорошо описывается критерием Гриффита и, следовательно, зависит не только от уровня приложенного напряжения и «опасности» дефекта, но также и от величины межфазной поверхностной энергии на границе полимер – жидкая среда [4].

От этих же параметров зависит и рост крейзов. Однако, поскольку процесс роста не носит критического характера, а определяется динамической перехода полимера в высокодисперсное ориентированное состояние, главным фактором, контролирующим кинетику роста, оказывается транспорт жидкости к местам неупругой деформации полимера, т. е. к вершинам растущих крейзов. Поэтому не удивительно, что более активная в адсорбционном отношении жидкость, в которой зарождается большее количество крейзов (при прочих равных условиях), реализует меньшую скорость их роста из-за более высокой вязкости, определяющей ее транспортные свойства. Однако если использовать водные растворы таких жидкостей, вязкости которых практически одинаковы, то, как и следует ожидать, более активная жидкость обеспечивает более высокие скорости роста крейзов и наоборот [7].

Итак, очень важным кажется тот факт, что крейзы растут с разными скоростями, имея перед своей вершиной различные локальные напряжения. Другими словами, формирование фибрillярно-пористой микроструктуры крейзов происходит под действием локального напряжения в области вершины крейзов, которое может существенно отличаться от уровня макроскопического напряжения, приложенного к полимерному образцу.

В то же время хорошо известно, что от уровня приложенного напряжения зависит диаметр возникающих фибрill. Это иллюстрирует выполняющееся во многих случаях правило $\sigma D = \text{const}$, где σ – напряжение деформирования и D – диаметр образующихся фибрill [11, 12]. Вероятно, одновременно может изменяться степень вытяжки полимера в индивидуальных крейзах либо непосредственно под действием уровня локального напряжения, которое будет определять степень ориентации и упрочнения материала в фибрillах, либо через шкалу фибрillизации поли-

мера, т. е. через диаметр образующихся фибрилл. В последнем случае следует заметить, что в свете современных представлений о механизме формирования фибриллярной структуры крейзов [13, 14] уменьшению диаметра формирующихся фибрилл может сопутствовать увеличение степени вытяжки полимера в них, поскольку при образовании межфазной поверхности раздела фактически неизбежно должен происходить разрыв некоторого количества полимерных цепей. Соответственно более высокий локальный уровень напряжения должен приводить к увеличению степени вытяжки полимера или, другими словами, к уменьшению объемной доли полимера в крейзах. Факт существования распределения по степеням вытяжки полимера в крейзах, образующихся при деформировании ПЭТФ при постоянном напряжении в среде этанола, был недавно нами экспериментально установлен [15], что подтверждает обоснованность сделанных выше предположений.

Таким образом, фибриллярно-пористая структура крейзов формируется к началу стадии их уширения и, что очень существенно, она не идентична в различных крейзах, т. е. имеется некоторый набор значений диаметров фибрилл и связанных с ними степеней вытяжки материала крейзов. Очевидно, что локальное напряжение на границе между исходным блочным полимером и материалом крейза будет зависеть от объемной доли полимера в крейзах в условиях действия на образец постоянной макроскопической нагрузки. Чем меньше объемная доля полимера в крейзах, тем выше локальное напряжение на его границе с блочным полимером, обеспечивающее переход в ориентированное состояние, и наоборот.

В то же самое время скорость перехода полимера в ориентированное состояние v в процессе холодной вытяжки связана с напряжением деформирования σ уравнением Журкова – Лазуркина $v = A \exp(\alpha\sigma/RT)$, где α и A – константы, R – универсальная газовая постоянная и T – абсолютная температура. Из этого соотношения следует, что неоднородность структурных параметров зародившихся крейзов предопределяет неидентичность скорости перехода полимера в ориентированное состояние внутри них. Очевидно, что указанная скорость перехода полимера в ориентированное состояние прямо связана с уширением крейзов, изученным в данной работе. Действительно, зная скорость уширения крейза и степень вытяжки полимера внутри него, легко вычислить расход полимера, переходящего в ориентированное высокодисперсное состояние.

Подытоживая изложенное выше, можно сделать следующее заключение. Переход полимера в ориентированное высокодисперсное состояние при его растяжении в жидких адсорбционно-активных средах имеет ряд фундаментальных особенностей, резко отличающих его от соответствующего процесса холодной вытяжки на воздухе. Первопричиной обнаруженных распределений по скоростям линейного роста [5], уширения и степени вытяжки полимера [15] в ансамбле возникающих крейзов является поверхностная неоднородность реальной пленки или волокна. Указанные выше распределения обусловлены существенной неоднородностью этих поверхностных дефектов, их различием по степени «опасности» и локально-критическими условиями неустойчивости под действием механического напряжения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kambour R. P. // J. Polymer Sci. Macromolec. Revs. 1973. V. 7. P. 1.
2. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. С. 192.
3. 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.
4. Ярышева Л. М., Чернов И. В., Кабальнова Л. Ю., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1544.

5. 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.
6. Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Кабанов Н. М., Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 388.
7. Волынский А. Л., Шитов Н. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 978.
8. Волынский А. Л., Луковкин Г. М., Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2357.
9. Пазухина Л. Ю., Ярышева Л. М., Сточес Р. Н., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1784.
10. Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Бородулина Т. А., Заварова Т. Е., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2380.
11. Paredes E., Fischer E. W. // Makromolek. Chem. B. 1979. B. 180. № 11. S. 2707.
12. Ефимов А. В., Щерба В. Ю., Озерин А. Н., Ребров А. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2345.
13. Kramer E. J. // Advances Polymer Sci. 1983. V. 52/53. Р. 1.
14. Kramer E. J. // Polymer Engng Sci. 1984. V. 24. № 10. Р. 761.
15. Чернов И. В., Ярышева Л. М., Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 404.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
30.05.91

**A. L. Volynskii, I. V. Chernov, L. M. Yarysheva,
G. M. Lukovkin, N. F. Bakeev**

**MAIN REGULARITIES OF CRAZES WIDENING
IN A GLASSY POLYMER STRAINED
IN THE ADSORPTION-ACTIVE MEDIUM**

S u m m a r y

Widening of crazes in PVC and PETP in the process of their stretching in liquid media under the action of the constant stress has been studied using the light microscopy method. The rate of widening of each craze in these conditions is constant, but different for different crazes. The widening rates distributions are obtained, their type is shown to depend on the value of applied load, nature of the liquid medium and temperature. The mechanism of observed phenomena is proposed.