

УДК 541.64:532.3

ОСОБЕННОСТИ КРЕЙЗИНГА МАССИВНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ЖИДКИХ СРЕДАХ¹

© 1996 г. А. Л. Волынский*, Л. М. Ярышева*, А. А. Миронова*, О. В. Аржакова*,
А. С. Кечекьян**, А. Н. Озерин**, А. В. Ребров***, Н. Ф. Бакеев*

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119899 Москва, Воробьевы горы

** Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

*** Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова
107120 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 26.01.95 г.

Изучены особенности крейзинга в жидкостях пленок ПЭТФ толщиной 170 и 700 мкм. По проницаемости образцов для жидкости и методом малоуглового рентгеновского рассеяния установлено, что параметры фибрillлярно-пористой структуры крейзов в ПЭТФ не зависят от условий нагружения и природы адсорбционно-активной среды, используемой при деформировании. С помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии показано, что особенности крейзинга массивных образцов ПЭТФ заключаются в ветвлении единичных крейзов с образованием множества более мелких и в появлении в центральной части образца сдвиговых полос, содержащих микропустоты.

Большинство исследований, посвященных крейзингу полимеров, проведено с использованием широко применяемых на практике пленок и волокон различных полимеров. Как правило толщина таких объектов составляет от 10 до 150 мкм. Основополагающие исследования механизма крейзинга сделаны с помощью просвечивающей электронной микроскопии [1] или методом рассеяния электронов под малыми углами [2] на образцах толщиной в десятичные доли микрона. В то же время известно, что толщина образца может оказывать качественное влияние на получаемые результаты. Так, в работе [3] установлено, что в зависимости от толщины исходных пленок существенно изменяется устойчивость образовавшихся в них крейзов к релаксационным структурным перестройкам, самопроизвольно идущим во времени.

В работе [4] показано, что с увеличением толщины исследуемых образцов наряду с развитием крейзов большую роль в механизме деформации играют полосы сдвига. Более того, увеличивая толщину образца полимера, деформируемого в жидкой среде, можно осуществить переход от деформации по механизму крейзинга к деформации путем шейкообразования, сохранив при этом все другие условия растяжения (скорость вытяжки, природу жидкой среды и температуру).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5521).

В связи с изложенным выше данная работа посвящена выяснению особенностей крейзинга массивных образцов ПЭТФ в жидкостях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили промышленные пленки аморфного неориентированного стеклообразного ПЭТФ толщиной 170 и 700 мкм; размеры рабочей части образцов – 38 × 50 мм. В качестве адсорбционно-активных сред использовали алифатические спирты: этиловый, *n*-бутиловый, *n*-гексиловый, а также 7%-ный водный раствор *n*-бутанола.

Степень деформации составляла 50% для пленок толщиной 170 мкм и 15, 25, 50 или 100% для пленок толщиной 700 мкм. Растяжение проводили с постоянной скоростью: 50.8 мм/мин (для пленок толщиной 170 мкм) и 5 мм/мин (для пленок толщиной 700 мкм).

Поверхностную энергию γ на границе полимер–среда оценивали по методу Вендта–Оуэнса [5]. Для этанола значение γ составило 6.3×10^{-3} Н/м, для *n*-бутанола 4.3×10^{-3} Н/м, для *n*-гексанола 3.4×10^{-3} Н/м.

Изучение внутренней структуры крейзов, возникающих в ПЭТФ при его деформировании в адсорбционно-активных средах (ААС), проводили по проницаемости образца для жидкости с помощью мембранный ячейки ФМО2 [6], а также методом малоуглового рентгеновского рассеяния [7].

Характеристики структуры крейзов, возникающих при деформировании пленок ПЭТФ толщиной 170 мкм в различных адсорбционно-активных средах (скорость растяжения 50 мм/мин; степень деформации 50%)

AAC	$\gamma \times 10^{-3}$, Н/м	σ_{v_3} , МПа	$G\eta$, лсП/м ² ч	D_n^* , нм	D_ϕ^* , нм	D_ϕ^{**} , нм
н-Гексанол	3.4	50	3.5	5.7	3.7	4.3
н-Бутанол	4.3	40	3.4	5.7	3.7	4.3
Этанол	6.3	35	3.4	5.7	3.7	—
Водный раствор н-бутанола	—	55	3.4	5.7	3.7	4.3

* Из проницаемости.

** Из малоуглового рентгеновского рассеяния.

с использованием камеры КРМ-1 со щелевой коллимацией пучка. Интенсивность рассеяния в абсолютных единицах определяли с помощью эталона Кратки, диаметр фибрillard рассчитывали по методу Порода [7].

Пористость определяли измерением приращения объема образца в процессе вытяжки. Расчеты параметров пористой структуры, исходя из экспериментальных данных по проницаемости образцов и пористости, проводили с использованием моделей Пуазейля и Дарси-Хаппеля [6].

Предварительное зарождение крейзов осуществляли деформированием ПЭТФ на 2 - 3% на воздухе со скоростью 5 мм/мин, оставляя после этого полимер под нагрузкой в течение 1 ч.

Для исследований готовили сколы образцов вдоль направления вытяжки при температуре жидкого азота, которые напыляли золотом по стандартной методике. Микросрезы толщиной 20 мкм для оптико-микроскопических исследований делали с помощью санного микротома вдоль оси вытяжки перпендикулярно плоскости образца. В качестве иммерсионной жидкости использовали вазелиновое масло.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим сначала данные по влиянию природы адсорбционно-активной жидкости, в которой проводится деформация полимера, на параметры пористой структуры возникающих крейзов.

Ранее [8] было показано, что величина межфазной поверхностной энергии на границе полимер-жидкая среда оказывает сильнейшее влияние на такие параметры крейзов как диаметр фибрillard и диаметр пустот, их разделяющих. В работе [9] установлено, что жидкая среда способна нивелировать влияние важнейшего фактора – напряжения, поддерживающего процесс роста крейзов. Эти и некоторые другие результаты укладываются в рамки модели нестабильного мениска – единственной теории, адекватно описывающей зависимость параметров пористой структу-

ры крейзов от условий их образования. Необходимо, однако, отметить, что все эти результаты были получены при использовании тонких полимерных пленок, толщина которых не превышала 100 мкм.

Ситуация существенно изменяется, когда деформированнию в жидких средах подвергаются пленки большей толщины. Типичные характеристики пористой структуры пленок толщиной 170 мкм, вытянутых в различных жидких средах, представлены в таблице.

Из таблицы следует, что для AAC различной природы нормированная на вязкость проницаемость деформированных пленок $G\eta$ практически одинакова. Пористость всех исследуемых образцов также одинакова и составляет 0.33. Рассчитанные на основании проницаемости и пористости эффективные диаметры пор D_n и фибрillard D_ϕ не зависят от природы AAC, что подтверждается и результатами малоуглового рентгеновского рассеяния.

Кроме того, параметры пористой структуры крейзов в ПЭТФ толщиной 170 мкм не зависят от того, проводили или нет предварительное зарождение крейзов на воздухе.

Итак, независимо от величины межфазной поверхности энергии на границе полимер-среда параметры фибрillard-пористой структуры крейзов, возникающих при деформировании в AAC пленок ПЭТФ толщиной 170 мкм, не меняются не только в процессе вытяжки, но и при последующей замене среды.

Аналогичные результаты получены и при вытяжке на 50% пленок ПЭТФ толщиной 700 мкм, для которых плотность возникающих крейзов сравнима с плотностью крейзов в пленках ПЭТФ толщиной 170 мкм при предварительном зарождении крейзов. Пористость образцов составляет 0.33. В этом случае D_n и D_ϕ , рассчитанные на основании пористости и проницаемости деформированных пленок для AAC, имеют те же значения, что и для ПЭТФ толщиной 170 мкм, и не зависят от природы среды, в которой проводили

деформирование: для *n*-бутанола и *n*-гексанола $D_n = 5.7$ нм, $D_\phi = 3.7$ нм.

Таким образом, в зависимости от толщины деформируемых пленок адсорбционно-активная среда может оказывать различное влияние на параметры фибриллярно-пористой структуры крейзов.

С одной стороны, при деформировании в AAC пленок ПЭТФ толщиной до 170 мкм образуется фибриллярно-пористая структура крейзов, параметры которой в значительной степени определяются возможностью протекания процессов перестройки, связанных с гибкостью фибрill [3]. Параметры крейзов в данном случае изменяются не только во времени, но и при изменении условий деформирования, в частности природы AAC.

С другой стороны, при толщине пленок ПЭТФ 170 мкм и выше фибриллярно-пористая структура крейзов стабильна во времени [3] и ее эффективные параметры практически не зависят от условий деформирования (природы AAC).

Столь необычное поведение полимера противоречит всем современным представлениям о механизме возникновения крейзов. В связи с этим в данной работе предприняты микроскопические исследования образцов ПЭТФ различной толщины, деформированных в AAC.

На рис. 1 представлены оптические микрофотографии тонких срезов пленок ПЭТФ толщиной 700 мкм, растянутых в *n*-гексаноле на 15, 25 и 100%. Для сравнения здесь же приведена микрофотография ПЭТФ толщиной 50 мкм, растянутого в тех же условиях на 50%.

Хорошо видно, что при деформировании в AAC тонкой пленки в ней возникают и прорастают через все ее поперечное сечение классические крейзы (рис. 1г). В полном соответствии с существующими представлениями, крейзы, возникнув на поверхности образца, прорастают через все его поперечное сечение перпендикулярно направлению растягивающего напряжения и после этого начинают уширяться. Электронная микрофотография (рис. 2а) демонстрирует хорошо выраженную фибриллярно-пористую структуру такого образца.

Ситуация заметно изменяется при деформировании в тех же условиях массивных образцов, имеющих толщину 700 мкм. Прямолинейное развитие крейзов в таких образцах происходит на глубину ~120 - 130 мкм с каждой стороны пленки (рис. 1а). Дальнейшее развитие крейзов вглубь образца осуществляется путем ветвления крейзов с образованием множества более мелких. Это явление отчетливо прослеживается с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 2б): достигнув некоторой глубины, крейз отклоняется от своего направления, строго перпендикулярно-

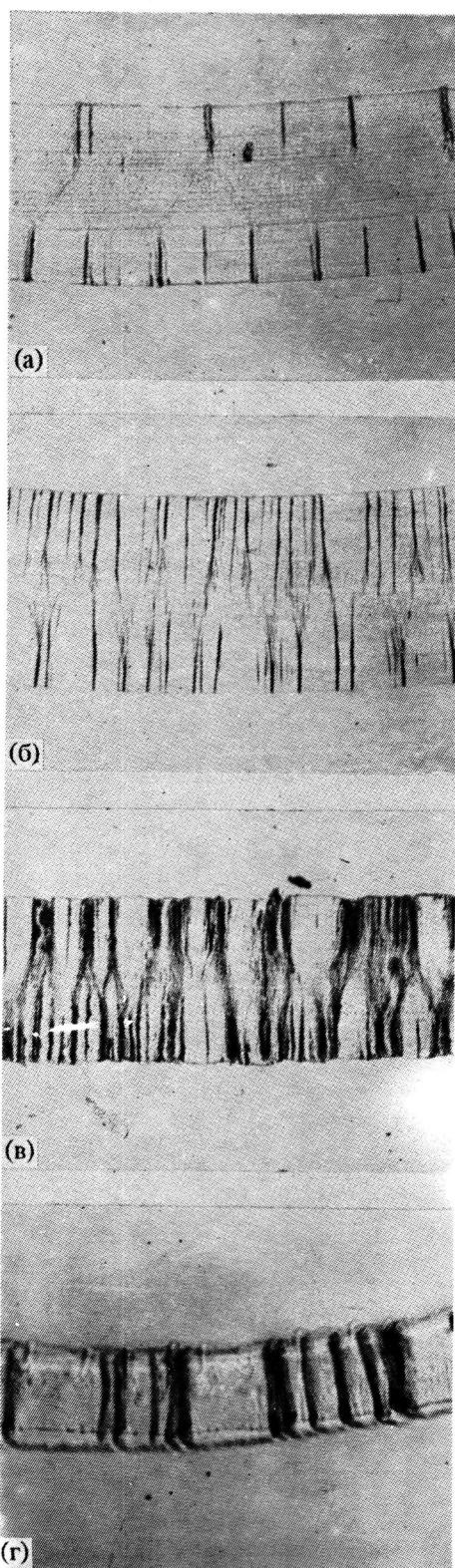


Рис. 1. Оптические микрофотографии срезов образцов ПЭТФ толщиной 700 (а - в) и 50 мкм (г), деформированных в *n*-гексаноле на 15 (а), 25 (б), 100 (в) и 50% (г).

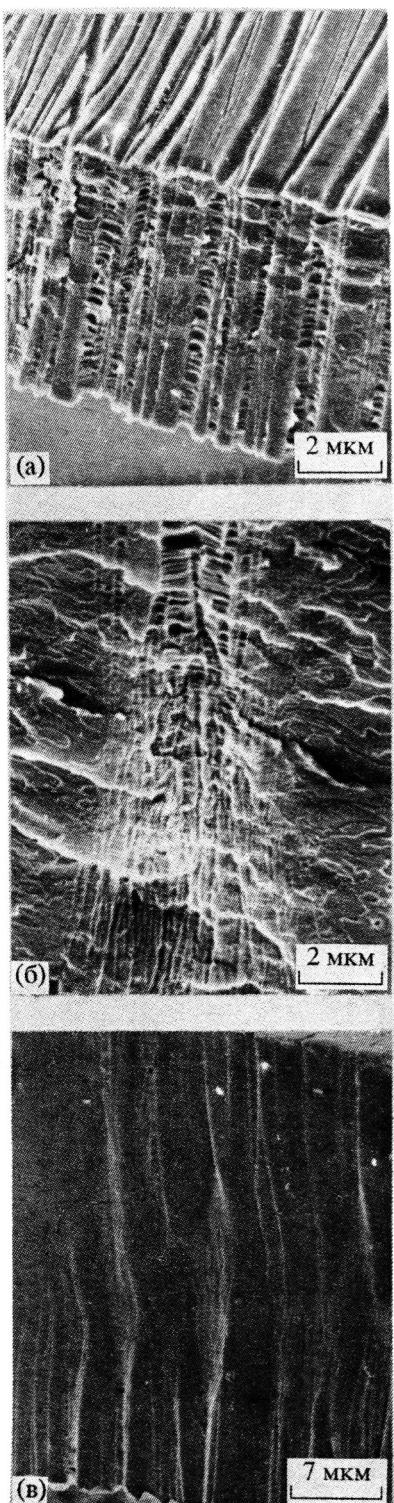


Рис. 2. Электронные микрофотографии сколов образцов ПЭТФ толщиной 50 (а) и 700 мкм (б, в), деформированных в *n*-гексаноле на 50 (а), 25 (б) и 100% (в).

го направлению растягивающего напряжения, и интенсивно ветвится. При более высоком увеличении видно, что основной крейз распадается на множество более мелких, каждый из которых

имеет классическую фибрillлярно-пористую структуру.

Таким образом, из одного крейза возникает несколько десятков крейзов. Как следует из рис. 2в, растущие навстречу друг другу с двух сторон образца крейзы встречаются в его центральной части. Особо следует отметить, что встречаются не те единичные крейзы, которые зародились на поверхности, а множество более мелких, появляющихся только после того, как исходный крейз преодолеет некоторую глубину. В то же время в более тонком образце (рис. 2а) каждый крейз индивидуален и может быть прослежен от одной поверхности пленки до другой.

Следующей особенностью подвергнутых крейзингу массивных полимерных образцов является их проницаемость для жидкостей. Оказывается, что проницаемость для жидкостей наблюдается не только у образцов, растянутых до высоких степеней деформации, когда растущие навстречу друг другу крейзы встречаются (рис. 2в). Проницаемость наблюдается и при меньших степенях вытяжки, начиная по крайней мере с 15% удлинения. Отметим, что величина потока жидкости через деформированные пленки ПЭТФ толщиной 700 мкм практически одинакова для степеней деформации 15, 25 и 50% и составляет около $0.15 \text{ л}/\text{м}^2 \text{ ч}$. В то же время на рис. 1а и 1б видно, что при степенях вытяжки менее 50% крейзы не успевают пересечь поперечное сечение полимера. Следовательно, в полученных образцах существуют помимо крейзов сквозные каналы, позволяющие жидкости проникать через полимерную пленку.

Подробное микроскопическое исследование массивных пленок ПЭТФ, растянутых в ААС, показало, что сердцевина таких образцов даже в тех случаях, когда ее не пересекли крейзы, не остается неизменной.

На рис. 1а представлена световая микрофотография среза образца ПЭТФ, деформированного на 15% в ААС, а на рис. 3а – сканирующая электронная микрофотография того же образца. Хорошо видно, что в обоих случаях в сердцевине образца присутствуют признаки сдвиговой деформации. Существование полос сдвига и крейзов неоднократно наблюдали и ранее. В ряде исследований [10, 11] были определены условия возникновения и развития этих двух видов пластической деформации полимеров. В частности, было показано, что полосы сдвига могут останавливать развитие крейзов [4, 12]. Если же полоса сдвига не останавливает движение вершины крейза, то она может вызвать отклонение его движения от первоначального направления. В то же время было отмечено, что морфология полосы сдвига имеет определенное сходство с морфологией крейза [13]. Различие заключается глав-

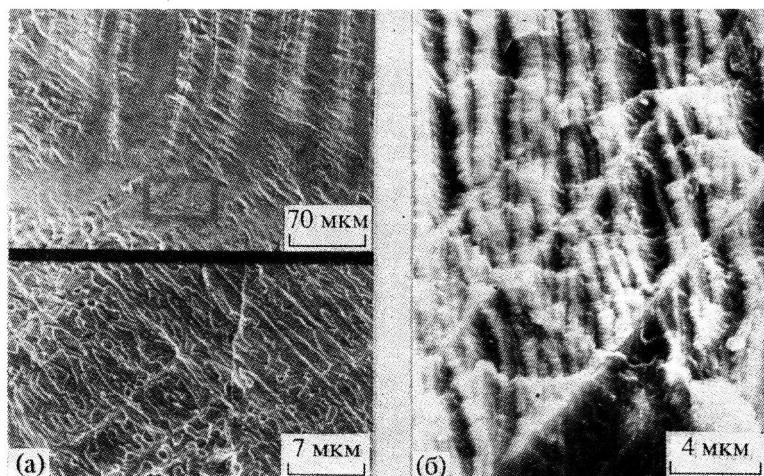


Рис. 3. Электронные микрофотографии сколов образца ПЭТФ толщиной 700 мкм, вытянутого в *n*-гексаноле на 15% (а, б); б – образец контрастирован хлоридом серебра.

ным образом в том, что при сдвиге реализуются условия, когда материал деформируется пластиически без развития микроскопических пор, характерных для структуры крейзов. Изменение удельного объема образца в процессе деформации позволяет оценить вклад того или иного вида деформации – крейзинга или сдвига [11]. Чем больше рост удельного объема полимера при растяжении, тем выше вклад крейзинга, и наоборот. Хотя в некоторых работах отмечается, что полимер в полосе сдвига имеет меньшую плотность, чем в исходном блочном материале [12], отсутствие реальных пустот в полосах сдвига является общепризнанным [10].

Рассмотренные выше экспериментальные данные по проницаемости тем не менее указывают на существование реальной пористости в сердцевине образца, не затронутой крейзами. Чтобы непосредственно убедиться в этом, образец ПЭТФ, структура которого представлена на рис. 1а и 3а, был контрастирован хлоридом серебра.

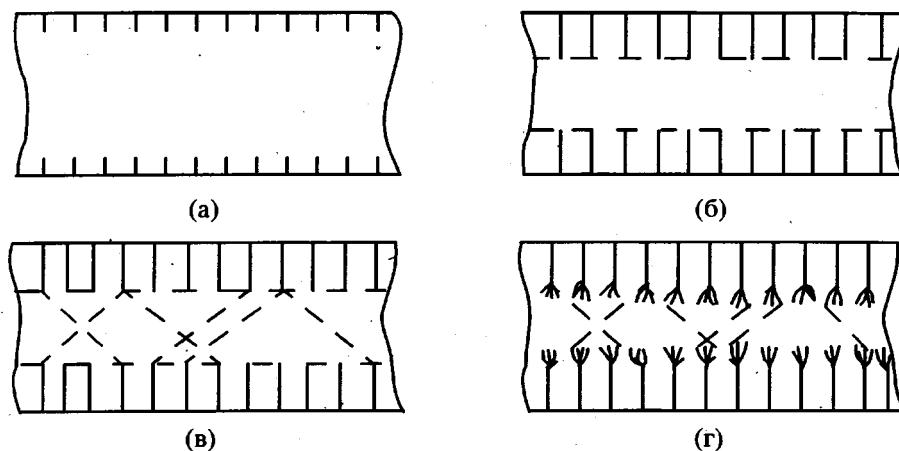
Методика наполнения пористых пленок хлоридом серебра детально изложена в работе [13]; здесь мы лишь кратко напомним ее особенности. Для контрастирования пористую пленку помещают в диализную ячейку. С одной стороны пленки в ячейку наливают водный раствор хлорида натрия, а с другой – водный раствор азотнокислого серебра. Естественно, что оба эти компонента диффундируют в пористую структуру пленки навстречу друг другу. В том случае, если поры в пленке сквозные, указанные растворы встречаются в объеме микропор. В результате взаимодействия хлорида натрия и нитрата серебра в осадок выделяется хлорид серебра, который заполняет микропоры.

На рис. 3б представлена сканирующая электронная микрофотография образца ПЭТФ толщиной 700 мкм, растянутого в ААС на 15% и preparedного указанным выше способом. Хорошо видно, что хлорид серебра отложился не только в тончайших крейзах, растущих примерно параллельно друг другу, но и в полосах сдвига, расположенных под углом к направлению растягивающего напряжения. Полученный результат однозначно указывает на то, что в массивных образцах холодная вытяжка полимера развивается не только путем развития крейзов, обладающих фибрillлярно-пористой структурой. В процессе вытягивания возникают полосы сдвига, также содержащие микроскопические поры.

Применение метода малоуглового рентгеновского рассеяния для анализа структуры крейзов в образцах ПЭТФ толщиной 700 мкм вряд ли следует признать успешным, так как в этом случае должно регистрироваться общее рассеяние рентгеновского излучения от различных видов пористости. Анализ такого рассеяния в настоящее время не разработан.

Проведенные микроскопические исследования позволяют объяснить явления, наблюдаемые при крейзинге массивных образцов ПЭТФ. Ниже схематически представлены структурные перестройки в образцах, растянутых на ~1 (а), 5 - 7 (б), 10 (в) и 25% (г), поперечные срезы которых соответствуют приведенным на рис. 1.

В начальный момент нагружения полимера на его поверхности возникают и начинают расти крейзы (схема, а). Растяжение с постоянной скоростью приводит к росту крейзов в направлении, перпендикулярном оси вытяжки. Невысокая скорость роста крейзов в *n*-гексаноле, обусловленная его высокой вязкостью, и большая толщина образца приводят к ситуации, когда за время до-



Схема

стижения предела текучести ПЭТФ крейзы не успевают пересечь все поперечное сечение образца. Отметим, что путь, пройденный вершиной крейза, составляет $\sim 120 - 130$ мкм, что вполне достаточно, чтобы пересечь поперечное сечение образца толщиной 50 - 100 мкм в тех же условиях нагружения. Вот почему в более тонких пленках крейзы полностью пересекают поперечное сечение образца и после этого начинают уширяться (рис. 1г и 2а).

В массивных образцах предел текучести в данных условиях достигается при 7 - 8% деформации. К этому моменту крейзы не успевают достичь центра образца, однако в сердцевине образца, не затронутой крейзами, достигается предел текучести (на схеме сердцевина, достигшая предела текучести, ограничена штриховой линией).

После достижения предела текучести (условия достижения предела текучести достаточно подробно изложены в работе [8]) сердцевина образца также начинает деформироваться неупругим образом. В рассматриваемом случае этот процесс осуществляется путем развития полос сдвига (схема, в). Важно отметить, что при этом не происходит боковой контракции образца. Отсутствие такого рода контракции имеет место по крайней мере до 100% удлинения. В то же время, как показывают микроскопические исследования, до степени деформации 50% крейзы не пересекают центральную часть образца. Это означает, что в сердцевине образец полимера деформируется путем развития полос сдвига.

Другими словами, отсутствие боковой контракции образца при значительном удлинении, развитие деформации путем роста полос сдвига и проницаемость деформированных пленок для жидкости означают, что такого рода полосы должны содержать микропустоты. В противном случае образец должен был бы расслоиться, так как невозможно сохранить целостность образца,

когда одна его часть (область крейзов) деформируется путем развития пористости, а другая (сердцевина) – путем сдвига без развития пористости.

Итак, сохранение целостности деформируемого образца требует, чтобы развитие пористости вдоль всего его сечения было одинаково. В этом смысле нет ничего удивительного в том, что в полосах сдвига в сердцевине образца развиваются микропоры.

Различие в механизмах деформации образца в сердцевине и в поверхностных слоях определяет еще одну интересную особенность вытяжки массивных образцов в ААС. Дело в том, что на первом этапе до достижения предела текучести крейз растет через однородный упругонапряженный полимер. Однако, когда достигается предел текучести (схема, в), сердцевина образца начинает неупруго деформироваться с образованием полос сдвига, содержащих микропустоты.

В отличие от ситуации, описанной в работах [4, 12], в рассматриваемом случае полосы сдвига не являются местами остановки роста крейзов. Крейзы продолжают свой рост к сердцевине образца. Однако этот рост происходит не через однородную упругонапряженную среду, а через неоднородно пластически деформированную среду, которая пронизана полосами сдвига, содержащими микропустоты. В этих условиях рост крейзов осуществляется принципиально иначе, чем на начальном участке кривой растяжения. Видимо, благодаря предельной структурной неоднородности сердцевины образца исходные единичные крейзы начинают дробиться и разветвляться. Интересно отметить, что исходная точка такого дробления обозначена весьма резко. Достигнув некоторой предельной длины, крейз резко разветвляется на множество мелких крейзов (рис. 2б). Последнее обстоятельство свидетельствует о критическом характере пластичности стеклообразных полимеров.

Анализ полученных микроскопических данных позволяет объяснить неизменность параметров пористой структуры крейзов при изменении внешних условий (природы ААС). Течение жидкости через пористую структуру полимера в этом случае определяется микропорами, характерными для полос сдвига. В настоящее время мало что известно о морфологии этих пустот и о зависимости их размеров от свойств активных жидкостей. Более того, в настоящее время неизвестно, происходит ли развитие пористой структуры полос сдвига с участием жидкой среды или без нее. До сих пор считалось, что жидкость движется в полимер в пористой структуре крейза. Однако развитие полос сдвига происходит независимо от крейзов, вернее, значительно ближе к сердцевине образца, куда крейз не смог продвинуться на данном этапе растяжения.

Таким образом, в настоящей работе установлено, что особенности крейзинга массивных образцов ПЭТФ заключаются в ветвлении единичных крейзов с образованием множества более мелких и в появлении полос сдвига, содержащих микроскопические поры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Michler G.H. // Colloid and Polym. Sci. 1986. V. 264. № 6. P. 522.
2. Brown H.R., Kramer E.J. // J. Macromol. Sci. 1981. V. 19. P. 487.
3. Ярышева Л.М., Миронова А.А., Аржакова О.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 2. С. 61.
4. Синевич Е.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 6. С. 1358.
5. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
6. Ярышева Л.М., Гальперина Н.Б., Аржакова О.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 211.
7. Parades E., Fisher E.W. // Makromol. Chem. 1979. B. 180. № 11. S. 2707.
8. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
9. Ефимов А.В., Щерба В.Ю., Озерин А.Н., Ребров А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 456.
10. Li G.C. // Polym Eng. and Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 750.
11. Kambour R.P. // Macromol. Revs. 1973. V. 7. P. 1.
12. Friedrich K. // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52/53. P. 266.
13. Волынский А.Л., Москвина М.А., Волков А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 9. С. 694.

Specific Features of Solvent Crazing of Bulk Poly(ethylene terephthalate) Samples

A. L. Volynskii*, L. M. Yarysheva*, A. A. Mironova*, O. V. Arzhakova*,
A. S. Kechek'yan**, A. N. Ozerin**, A. V. Rebrov***, and N. F. Bakeev**

* Faculty of Chemistry, Moscow State University
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

** Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

*** Karpov Institute of Physical Chemistry
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract—Specific features of solvent crazing in thick PET films with thicknesses of 170 and 700 μm were studied. Experimental evidence obtained by the methods of pressure-driven liquid permeability and small-angle X-ray scattering showed that parameters of fibrillar-porous structure of solvent crazes in thick PET films were independent of loading conditions as well as of the nature of a surface-active liquid environment. Solvent crazing in thick polymer films was also studied by optical and scanning electron microscopies. Direct microscopic observations showed that the specific features of solvent crazing in bulk PET samples were related to branching of individual crazes and development of numerous smaller crazes and shear bands containing microscopic pores in the core region of a sample.