

УДК 541.64:539.3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ "ВЛАЖНЫХ" КРЕЙЗОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ МЕХАНИЗМА КРЕЙЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ¹

© 1996 г. Е. А. Синевич, А. М. Праздничный, Н. Ф. Бакеев

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 12.01.95 г.

Плотность крейзованных образцов ПЭТФ, ПК и ПВХ, растянутых в активных жидкых средах, линейно зависит от заданной деформации. Это наблюдение в сочетании с результатами анализа малоуглового рентгеновского рассеяния позволяет рассчитать плотность ρ_f и кратность вытяжки λ_f ориентированного полимера в фибрillах крейзов для влажных образцов. Близкие значения этих параметров для аморфного и отожженного ПЭТФ с различной степенью кристалличности свидетельствуют о полной перестройке надмолекулярной структуры исходного неориентированного полимера при переходе в фибрillлярное состояние внутри крейзов. Обсуждены артефакты, связанные с крейзованием ПВХ, содержащего модифицирующие добавки.

Крейзование полимеров при вытяжке в активных жидкых средах приводит к образованию специфической микропористой структуры, в которой участки исходного, нерастянутого полимера (стенки крейза) соединены фибрillами из ориентированного материала с кратностью вытяжки λ_f . Поперечный размер фибрilla d_f и расстояние между ними составляют несколько нанометров, а удельная внутренняя поверхность S_0 полимера с развитой системой крейзов может достигать сотен м²/г [1]. Такие свойства открывают широкую область применения крейзованных полимеров, например, в мембранный технологии [2]. Однако корректная оценка параметров микропористой структуры крейзов, необходимая для регулирования процессов крейзования и оптимизации свойств получаемых материалов, остается непростой задачей.

Для изучения микроструктуры крейзов методами электронной микроскопии приходится использовать либо сухие образцы [3], либо препараты, в которых исходная жидкость среда внутри крейзов замещена затвердевающим заполнителем [4]. В обоих случаях наблюдаемая структура крейзов может значительно измениться по сравнению с исходной, существовавшей во влажном образце после крейзования [1, 5]. Параметры структуры крейзов могут не совпадать с первоначальными и при их расчете по результатам измерения абсорбции ПАВ, раствором которых замещается исходная жидкость среда в крейзах [6].

Другие методы, использующие данные либо оптической микроскопии [7, 8], либо калориметрических измерений [9], позволяют избежать искажений, обусловленных высушиванием образцов, но связаны с использованием произвольных допущений. В последнее время параметры структуры влажных образцов крейзованных полимеров часто определяют по данным малоуглового рентгеновского рассеяния, используя метод Порода [10]. При этом значение λ_f , необходимое для вычисления S_0 и d_f , иногда рассчитывают [11] по оптическим свойствам крейзов (что дает весьма приблизительную оценку) или принимают равной кратности вытяжки λ_n полимера в шейке при деформации на воздухе [12]. В данной работе изложены результаты применения нового метода [13] непосредственного определения параметров структуры "влажных" крейзов для анализа процессов крейзования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для крейзования использовали неориентированные пленки аморфного и закристаллизованного отжигом (в течение 1 ч при 383 и 420 К в азоте) ПЭТФ толщиной 100 мкм, аморфного ПК толщиной 70 мкм и ПВХ толщиной 220 мкм. Образцы в виде двухсторонних лопаток с размером рабочей части 5.3 × 19 мм растягивали в крейзующей среде (*n*-пропанол или гептан) на испытательной машине "Instron-6022". Плотность образцов определяли методом градиентных труб. При этом пришлось отказаться от использования смесей органических жидкостей типа четыреххлористый углерод–гептан, обычно применяемых [14, 15] для измерения плотности полимеров со

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4689).

значениями $\rho > 1 \text{ г}/\text{см}^3$, поскольку эти жидкости могли вызывать набухание поверхностных слоев полимера [16]. Этот эффект несуществен для сплошных образцов, но способен искажить результаты измерения плотности крейзованных материалов с высокоразвитой поверхностью. Поэтому измерения плотности образцов проводили в трубах, составленных из воды и водного раствора йодистого калия ($\rho \sim 1.65 \text{ г}/\text{см}^3$). Контрольные эксперименты показали, что полное замещение в крейзах исходной жидкой среды (пропанола) на воду или водный раствор КI происходит за ~ 1 мин. Концентрация раствора в крейзах оказывается равной концентрации раствора, в который погружен образец, а йодистый калий не адсорбируется в заметных количествах даже крейзованными образцами. Для стандартизации метода исходную жидкую среду в крейзах влажного образца сначала замещали водой и лишь затем опускали его в градиентную трубу. Обычно образцы достигали равновесного положения в трубе за 3 - 5 мин.

Суммарный объем микропор в крейзах определяли по изменению геометрических размеров образцов. Степень кристалличности полимера рассчитывали по формуле $\chi = (\rho - \rho_a)/(\rho_c - \rho_a)$, где ρ , ρ_a и ρ_c – плотность полимера и его аморфной и кристаллической фаз.

Рентгеноструктурные измерения проводили на малоугловой камере КРМ-1 с щелевой коллимацией пучка. Влажные крейзованные образцы сразу после растяжения изометрически закрепляли в рамке между двумя тонкими (5 мкм) пленками ПЭТФ. Эти пленки не давали заметного вклада в рассеяние, но предотвращали улетучивание жидкости из крейзов при съемке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Внутреннюю структуру крейзов можно представить как систему тонких цилиндрических фибрill, ориентированных параллельно оси вытяжки. При расчете параметров такой структуры по данным малоуглового рентгеновского рассеяния используют [10] выражение

$$Q = (\Delta\eta)^2 C(1 - C)V_{cr} = (\Delta\eta)^2 C\Delta V/(1 + \Delta V), \quad (1)$$

где Q – инвариант экваториального рассеяния, $\Delta\eta$ – разность электронных плотностей на границе фибрilla-среда, $C = 1/\lambda_f$ – концентрация фибрilla в крейзе, V_{cr} – объем крейзов, ΔV – изменение объема образца после вытяжки в крейзующей среде (т.е. объем микропор в крейзах). Формула (1) содержит две неизвестные величины – $\Delta\eta$ и C . Первую из них можно рассчитать, если каким-то образом определить плотность ρ_f полимера в фибрillaх крейзов, так как $\Delta\eta = a_1\rho_f - a_2$, где a_1 и a_2 – известные константы полимера и среды.

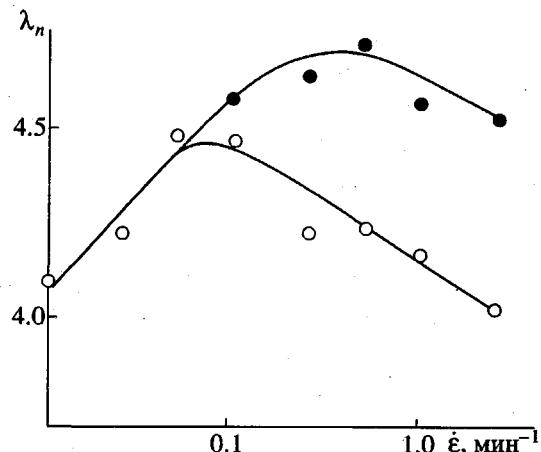


Рис. 1. Зависимость кратности вытяжки λ_n полимера в шейке от скорости деформации аморфного ПЭТФ на воздухе. Темные точки отвечают образцам, которые в процессе вытяжки обдували струей воздуха.

Если крейзы возникают при деформации полимера на воздухе, то значение C (или λ_f) можно получить путем прямых измерений оптической плотности электронно-микроскопического изображения крейза [3] или рассчитать по показателю преломления фибрillизованного материала в отдельном крейзе [11]. Такие значения λ_f могут примерно соответствовать [10] кратности вытяжки λ_n в шейке макрообразца, растянутого на воздухе. Поэтому иногда при расчетах по формуле (1) вместо неизвестной величины λ_f используют значение λ_n . Фактически это означает, что условия образования шейки в макрообразце и фибрill в крейзах считаются одинаковыми.

Однако такое допущение может оказаться некорректным даже при крейзовании полимера на воздухе. Действительно, скорости локальной деформации полимера при образовании фибрill в крейзах и при образовании шейки на макрообразце могут различаться из-за множественности мест деформации [17]. Величина λ_n зависит от скорости вытяжки сложным образом (рис. 1), так что не ясно, какое именно значение $\lambda_f = \lambda_n$ нужно считать правильным.

При крейзовании в жидкой среде разрушение часто происходит задолго до того, как микропристая структура крейзов начнет коллапсировать при вытяжке и на образце появится шейка. Соответственно λ_n нельзя оценить по меткам на образце. Но замена величины λ_f значением λ_n для воздуха может привести к заметным ошибкам, так как условия вытяжки на воздухе и в жидкой среде (действующее напряжение, интенсивность отвода выделяющегося тепла и т.д.) значительно отличаются. Оценка показывает, что изменение задаваемого значения $\lambda_f = \lambda_n$ от 4 до 4.5 (как на нижней кривой рис. 1) зависит величину $(\Delta\eta)^2$ на 13%. Снижение λ_n при больших скоростях вытяжки на

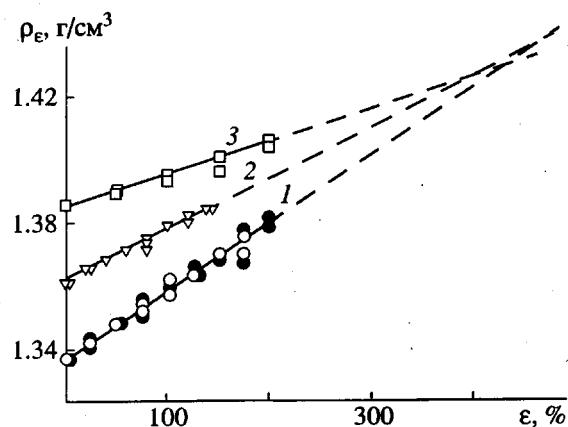


Рис. 2. Зависимость плотности крейзованных образцов аморфного (1) и закристаллизованного при 383 (2) или 420 К (3) ПЭТФ от степени вытяжки в пропаноле. Темные точки – для аморфного ПЭТФ без наполнителя.

воздухе часто связано с разогревом образца (рис. 1), так что улучшенный теплоотвод при вытяжке в среде может дополнительно увеличить ошибку при расчете величины $(\Delta\eta)^2$ по значению λ_n , полученному для вытяжки на воздухе.

Расчеты по уравнению (1) могут привести к некорректным результатам и при подстановке плотности полимера в шейке макрообразца ρ_n вместо ρ_f . Отмечено [18], что ориентация полимера может вызвать как понижение, так и повышение степени кристалличности материала и его плотности. Известно также, что после вытяжки некоторых аморфных полимеров в активных жидких средах полимер, образующий фибриллы в крейзах, оказывается ориентированным и кристаллическим [5, 19]. В тех случаях, когда электронные плотности полимера и жидкой среды близки, даже незначительное отличие задаваемой величины ρ_f от истинной может существенно повлиять на величину $(\Delta\eta)^2$ и на результаты последующих вычислений. Так например, изменение плотности ПЭТФ, соответствующее изменению степени кристалличности полимера на 50%, составит $\sim 0.06 \text{ г}/\text{см}^3$. Но для ПЭТФ с пропанолом

в крейзах такое изменение значения ρ_f приведет к изменению величины S_0 , рассчитанной по методу Порода, в ~ 1.3 раза, а для системы ПЭТФ–вода, дающей меньшее значение $\Delta\eta$ – в 1.5 раза.

В то же время непосредственно измерить плотность материала можно в 10 - 20 раз точнее, с ошибкой порядка $\pm 0.001 \text{ г}/\text{см}^3$. Для корректной оценки ρ_f нужно было выяснить связь этой величины с плотностью образца. Для таких исследований наиболее удобными объектами оказались именно те полимеры, плотность которых может значительно изменяться при переходе в ориентированное состояние внутри крейз, т.е. аморфные полимеры, способные кристаллизоваться. В связи с этим первые эксперименты были проведены с образцами ПЭТФ. Оказалось (рис. 2), что плотность ρ_e крейзованных образцов ПЭТФ, растянутых в пропаноле с постоянной скоростью, линейно возрастает при увеличении деформации ϵ в широком интервале (25 - 200%). Предполагают [5, 17], что при таких ϵ вытяжка аморфного ПЭТФ вызвана в основном расширением крейз в результате перехода исходного полимера в ориентированное фибриллярное состояние внутри крейз, причем, такой переход приводит к кристаллизации ориентированного полимера. Линейность графика $\rho_e - \epsilon$ означает, что изменение плотности образца связано только с процессом образования фибрилл и что плотность полимера в фибриллах ρ_f остается неизменной во всем изученном интервале ϵ .

Таким образом, наличие участка с повышенной кратностью вытяжки, который обнаруживают в средней части фибрилл при электронно-микроскопическом изучении структуры "сухих" крейз и связывают с процессом зарождения крейз [2, 20], не влияет заметным образом на величину ρ_f (и λ_f) в системе сформировавшихся крейз. Постоянство ρ_f означает также, что в идеальном случае переход исходного полимера в фибриллы крейз закончится при $\epsilon = \lambda_f - 1$, когда

$$\rho_e = \rho_f = \rho_0 + K(\lambda_f - 1) \quad (2)$$

Определив значение постоянных ρ_0 и K по графику $\rho_e - \epsilon$ и проведя измерение малоуглового рентгеновского рассеяния от крейзованного образца ПЭТФ, растянутого до определенной величины ϵ в указанном интервале, мы получали систему из двух уравнений (1) и (2) с двумя неизвестными параметрами ρ_f и λ_f . Решая такие системы уравнений, получили значения ρ_f и λ_f , представленные в таблице.

Линейными оказались зависимости ρ_e от ϵ и для образцов ПЭТФ, закристаллизованных при 383 и 420 К (рис. 2). Результаты расчета λ_f и ρ_f по уравнениям (1) и (2) для образцов последнего типа также приведены в таблице. Видно, что полимер в фибриллах обладает высокой степенью

Параметры структуры фибрилл в крейзах ПЭТФ и ПК

Полимер	Среда	$\epsilon, \%$	λ_f	$\rho_f, \text{г}/\text{см}^3$	$\chi_f, \%$
ПЭТФ кристаллический	Пропанол	50	5.5	1.428	78
		50	5.7	1.430	80
ПЭТФ аморфный	Пропанол	100	6.1	1.434	83
		50	5.9	1.438	86
ПК аморфный	Гептан	100	5.4	1.427	77
		100	6.7	1.437	86
	Пропанол	50	3.0	1.211	–

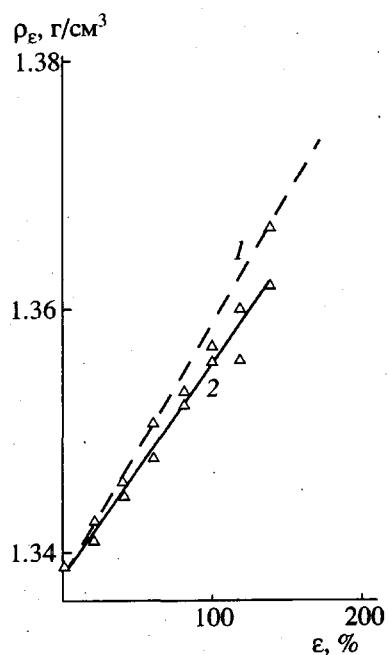


Рис. 3. Зависимость плотности крейзованных образцов аморфного ПЭТФ от степени вытяжки в пропаноле (1) или в гептане (2).

кристалличности $\chi_f \approx 80\%$, намного превышающей степень кристалличности $\chi \approx 40\%$ исходного нерастянутого полимера. Более того, χ_f и ρ_f оказываются выше, чем у образцов ПЭТФ, закристаллизованных в наиболее "жестких" режимах отжига [14], и достигают значений, получаемых при кристаллизации ПЭТФ под давлением [21]. Таблица показывает также, что степень кристалличности (и плотность) фибрилл в крейзах аморфного и кристаллического ПЭТФ примерно одинакова и намного превышает исходные значения. Это хорошо согласуется с предположением об одинаковом строении фибрилл в крейзах аморфного и кристаллического ПЭТФ, сделанном при изучении способов регенерации сколлапсированной структуры крейзов [22]. Следует отметить, что все три графика $\rho_\epsilon - \epsilon$ для ПЭТФ с разной степенью кристалличности (рис. 2) при экстраполяции сходятся в небольшой области (практически в полюсе), координаты которой примерно соответствуют рассчитанным значениям ρ_f и $\lambda_f - 1$.

Таким образом, структура фибрилл в крейзах ПЭТФ не зависит от структуры исходных образцов. Все это показывает, что образование фибрилл в крейзах при вытяжке неориентированного полимера в активной жидкой среде приводит к полной перестройке прежней надмолекулярной структуры полимера. Данный вывод может иметь важное значение для развития теории деформации полимеров.

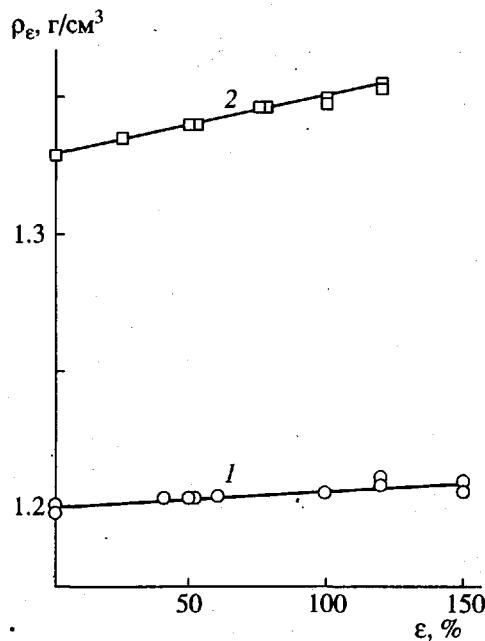


Рис. 4. Зависимость плотности крейзованных образцов ПК (1) и ПВХ (2) от степени вытяжки в пропаноле.

При вытяжке ПЭТФ в другой активной среде (в гептане) плотность крейзованного образца нарастала медленнее, чем в пропаноле (рис. 3). Решение системы уравнений (1) и (2) для этого случая показало (таблица), что кратность вытяжки в фибриллах заметно возросла, хотя их плотность и степень кристалличности остались почти такими же, как для образцов, вытянутых в пропаноле. Пока неясно, связано ли возрастание λ_f с более высоким напряжением вытяжки ПЭТФ в гептане или с изменением межфазного взаимодействия на границе полимер–среда.

Предложенный способ был использован также для анализа структуры крейзов в ПК и ПВХ. Полученные зависимости ρ_ϵ от ϵ оказались практически линейными и для этих полимеров (рис. 4), причем рассчитанное для ПК значение $\lambda_f = 3$ намного превышало кратность вытяжки в шейке на воздухе ($\lambda_n \approx 2$). Слабо выраженное возрастание величины ρ_ϵ для ПК хорошо согласуется с практическим отсутствием "кристаллических" рефлексов на фоторентгенограммах крейзованных образцов этого медленно кристаллизующегося полимера. Однако при вытяжке ПВХ в пропаноле плотность крейзованных образцов нарастала почти так же быстро, как у аморфного ПЭТФ, хотя фоторентгенограммы, как у ПК, указывали на отсутствие кристалличности в фибриллах крейзов.

Дополнительные эксперименты позволили объяснить появление таких странных свойств у крейзованных образцов ПВХ. Оказалось, что их вес после вытяжки в пропаноле и высушивания

уменьшался. Дело в том, что исходные пленки "пищевого" (food-grade) ПВХ содержали около 13% различных добавок – пластификаторов, стабилизаторов и т.п. При этом значительную часть добавок составляли вещества с плотностью, меньшей, чем у ПВХ (например, ди-2-этилгексилфталат). Проверка показала, что после длительной экстракции ацетоном или дихлорэтаном масса исходных пленок уменьшалась (на ~12%), причем в высушенному материале возникали поры. При вытяжке в жидкой среде такая экстракция должна идти во много раз быстрее, поскольку образование крейзов увеличивает площадь контакта полимера со средой в ~1000 раз и облегчает равномерный доступ среды к глубинным слоям пленки. Наблюдавшийся рост плотности крейзованных ПВХ связан, по-видимому, с вымыванием легких добавок из крейзованных образцов.

В первом приближении количество отмытого вещества должно быть пропорционально площади контакта со средой, т.е. удельной внутренней поверхности. Поэтому линейность графика $\rho_e - \varepsilon$ для ПВХ может свидетельствовать о линейном возрастании S_0 при увеличении ε . Зависимость такого типа характерна для тех случаев, когда деформация полимера осуществляется путем развития крейзов и возникающая микропористая структура не коллапсирует в процессе вытяжки. Это указывает на общность механизмов крейзования ПВХ и других рассмотренных полимеров.

Таким образом, сочетание рентгенографического анализа с результатами измерения плотности крейзованных образцов позволило сделать заключения о механизмах деформации даже при наличии явных артефактов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987.
2. Roman I.G., Baker R.W. Pat. 4542010 USA. 1985.
3. Lauterwasser B.G., Kramer E.J. // Phil. Mag. A. 1979. V. 39. № 4. P. 469.
4. Kambour R.P., Holik A.S. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. № 8. P. 1393.
5. Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
6. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 744.
7. Синевич Е.А., Быкова И.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 349.
8. Чернов И.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 404.
9. Вольнский А.Л., Ярышева Л.М., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 185.
10. Paredes E., Fischer E.W. // Makromol. Chem. 1979. B. 180. № 11. S. 2707.
11. Kambour R.P. // Polymet. 1964. V. 5. № 1. P. 143.
12. Ефимов А.В., Щерба В.Ю., Озерин А.Н., Ребров А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 456.
13. Prazdничный А.М., Синевич Е.А., Бакеев Н.Ф. // 25th Europ. Conf. on Macromolec. Physics. St. Petersburg, 1993. V. 16D. P. 237.
14. Alfonso G.G., Redemonite E., Ponzetti L. // Polymer. 1979. V. 20. № 1. P. 104.
15. Gupta V.B., Kumar S. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 36. № 9. P. 1965.
16. Лапшина Н.Ф., Казарин Л.А., Козлов П.В. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 3. С. 212.
17. Вольнский 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.
18. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
19. Мухамед Я., Перцов Н.В., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В. // Физико-химическая механика материалов. 1971. Т. 7. № 4. С. 43.
20. Donald A.M., Chan T., Kramer E.J. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. № 3. P. 676.
21. Phillips P.J., Tseng H.T. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 4. P. 1649.
22. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1499.

Application of a New Method for the Determination of Structural Parameters of "Wet" Crazes to Gain Insight into the Mechanism of Solvent Crazing in Polymers

E. A. Sinevich, A. M. Prazdnichnyi, and N. F. Bakeev

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

Abstract—The density of solvent-crazed samples of PET, PC, and PVC was shown to increase linearly with an increase in tensile strain. These observations and experimental data obtained by small-angle X-ray scattering allowed one to estimate the density ρ_f and the draw ratio λ_f of the oriented polymer in craze fibrils for "wet" solvent-crazed polymer samples. For amorphous and annealed PET samples with different degrees of crystallinity, these parameters were found to be quite similar. This evidence suggested that the polymer transition to fibrillar state in the crazes is associated with dramatic structural rearrangements in supermolecular structure of the initial unoriented polymer material. Some complicated features of solvent crazing in PVC containing modifying additives were discussed.