

УДК 541.64:539(3+26)

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК В КРЕЙЗОВАННОМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРФАЛАТЕ ПРИ ВЫТЯЖКЕ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ И ВЫСУШИВАНИИ¹

© 1997 г. И. В. Быкова, Е. А. Синевич, С. Н. Чвалун, Н. Ф. Бакеев

Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 12.01.96 г.

Принята в печать 20.03.96 г.

Рентгенографическим методом изучены структурные изменения в крейзованных образцах кристаллического ПЭТФ при вытяжке в адсорбционно-активной жидкой среде и при высушивании в различных условиях. Совместное применение метода рентгеновской дифракции под большими и малыми углами позволило предложить новый метод оценки параметров микропористой структуры крейзованных образцов. Показано, что при растяжении кристаллического ПЭТФ вплоть до самых высоких деформаций (330%) в образцах сохраняются крейзы, обладающие высокодисперсной структурой и высокой удельной поверхностью. Фибрillы в крейзах кристаллического ПЭТФ в отличие от аморфного расположены нерегулярно. Это связано с влиянием надмолекулярной структуры кристаллического полимера на формирование фибрill в процессе крейзования.

Закономерности крейзования при вытяжке аморфного и кристаллического ПЭТФ в ААС имеют много общего [1]. Близкими оказываются и параметры внутренней структуры крейзов, например, кратность вытяжки λ_{ϕ} и степень кристалличности полимера в фибрillах, соединяющих стенки крейзов [2, 3]. Для изучения структуры крейзованных образцов широко используются рентгенографические методы [3–5, 7–10]. В отличие от электронной микроскопии они позволяют исследовать нативную структуру влажных крейзованных образцов без специального препарирования. Изучение крейзованного ПЭТФ в большинстве случаев проводили на образцах с умеренной деформацией ($\epsilon \leq 100\%$), когда коллапс высокодисперсной структуры крейзов, сопровождающий процесс вытяжки [4, 5], еще не играл заметной роли. Продолжение вытяжки образцов ПЭТФ в ААС приводит к образованию сужения типа шейки. Однако кристаллический ПЭТФ, растянутый через шейку в ААС, в отличие от аморфных образцов сохраняет способность к большим обратимым усадкам при сушке на воздухе в свободном состоянии [6]. По-видимому, это связано с различиями в исходной надмолекулярной структуре исследуемых образцов, влияющей на механизм деформации их в ААС.

Для выяснения закономерностей такого влияния было проведено рентгенографическое изуче-

ние структурных перестроек, происходящих непосредственно при растяжении кристаллического ПЭТФ в ААС и при последующей сушке крейзованных образцов в различных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным материалом служили промышленные неориентированные пленки аморфного ПЭТФ ($M_n = 4 \times 10^4$) толщиной 100 мкм, содержащие небольшое количество наполнителя (~0.1% TiO₂). Для получения кристаллического полимера со средним диаметром сферолитов 7–8 мкм пленки отжигали в течение 1 ч при 468 К в азоте.

Из пленки вырубали двусторонние лопатки с размерами рабочей части 2.7 × 9.0 мм. Такие образцы растягивали в ААС (н-пропанол) на испытательной машине "Instron-6022" со скоростью 0.5 мин⁻¹ до $\epsilon = 110$ или 330%. Первая величина деформации соответствовала образцам с хорошо развитой системой крейзов и поперечным сечением, близким к исходному, а вторая – предельно растянутым через шейку образцам со значительным поперечным сужением. Деформацию образца определяли по изменению расстояния между зажимами. Растянутые образцы высушивали изометрически (в зажимах машины) или в свободном состоянии.

Доля пор W_p в микропористом крейзованном материале определяли как рентгенографически, так и по изменению объема влажного образца после растяжения в среде, а также по увеличению

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

массы влажных растянутых образцов, связанному с заполнением микропор крейзов жидкой средой. Доля пор в сухих крейзованных образцах с $\varepsilon = 330\%$ рассчитывали также из плотности образцов, которую определяли методом титрования с использованием раствора KI [11].

Поверхность образцов изучали с помощью поляризационного микроскопа "ПОЛАМ-Р-113" и растрового электронного микроскопа "Hitachi S-520".

Для проведения рентгенографических исследований влажные крейзованные образцы перезажимали в растянутом состоянии на рамку кюветы между двумя тонкими (5 мкм) пленками ПЭТФ, которые предотвращали испарение жидкости из крейзов, но не вносили заметных изменений в картину рентгеновского рассеяния. Для съемки изометрически высушенных образцов их извлекали из зажимов и закрепляли на рамке кюветы. Обычно исследовали по два образца одного типа и результаты усредняли.

Большеугловые рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2, снабженном асимметричным фокусирующим кварцевым монохроматором ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение). Использовали схему съемки "на просвет". Эффективный поперечный размер кристаллитов находили из интегральной полуширины рефлекса 010, учитывая инструментальное уширение рефлекса [12]. Размер кристаллитов, ориентированных вдоль оси растяжения, определяли из полуширины рефлекса 010 в экваториальной области рассеяния, размер кристаллитов в неориентированной части материала – из полуширины того же рефлекса на меридиане.

Кривую азимутального распределения интенсивности рефлекса 010 измеряли с помощью текстурогониметрической приставки к ДРОН-2 при точечной коллимации первичного пучка. Из кривой азимутального распределения интенсивности выделяли две составляющие, соответствующие рассеянию от ориентированной и изотропной частей материала [13]. Для выделения изотропной составляющей рассеяния измеряли распределение интенсивности в радиальном направлении (угол дифракции 20°) в экваториальной и меридиональной областях. Разделив интегральную интенсивность ориентированной составляющей рефлекса 010 на суммарную интегральную интенсивность этого рефлекса, получали объемную долю ориентированного материала. Важно отметить, что ориентированный материал обладал с-осевой текстурой.

Малоугловые рентгенограммы получали на установке с врачающимся анодом "Elliott GX-13" ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр, точечная коллимация). Дифрактометрические измерения малоуглового рассеяния проводили на установке КРМ-1 с щелевой коллимацией пучка.

Для количественного определения пористости исследуемых образцов использовали метод абсолютных измерений интенсивности малоуглового рассеяния [14]. Из полученных кривых рассеяния вычитали фоновое рассеяние прибора, окошек кюветы и рассеяние от некрейзованной части материала.

Если рассматривать фибриллярную структуру крейзов как двухфазную систему с резкими границами, то инвариант рассеяния Q , нормированный на интенсивность первичного пучка, можно представить [7] в виде

$$Q = \int_0^{\infty} I(\phi) 2\pi\phi d\phi = (\Delta\eta)^2 C(1 - C)V_{kp}, \quad (1)$$

где $I(\phi)$ – интенсивность рассеяния для угла ϕ , $(\Delta\eta)$ – разность электронных плотностей фаз, C – объемная концентрация фибрилл в крейзе, V_{kp} – объем крейзов.

Величину C ранее определяли из микроскопических исследований, либо рассчитывали аналитически, используя достаточно произвольные допущения о кратности вытяжки полимера в фибрillах крейзов [7–9].

В настоящей работе предложен новый метод определения доли крейзованного материала, а следовательно и C , непосредственно по данным рентгеновских измерений в больших и малых углах дифракции. Было предположено, что весь ориентированный полимер находится в фибрillах крейзов, т.е. величина W_{op} равна объемной доле фибрилл W_{Φ} в крейзованном образце. Тогда $W_n + W_{op} + W_n = W_n + W_{\Phi} + W_n = 1$. Из отношения интегральных интенсивностей изотропной и ориентированной составляющих рефлекса 010 можно определить отношение объемных долей неориентированного и ориентированного материала в образце: $W_n/W_{op} = W_n/W_{\Phi} = \alpha$. Учитывая, что

$$C = W_{\Phi}/(W_n + W_{\Phi}) \text{ и } V_{kp} = (W_n + W_{\Phi})V_k$$

(V_k – объем исследуемого образца), соотношение (1) легко преобразовать к виду

$$Q = (\Delta\eta)^2 (W_n W_{\Phi} / (W_n + W_{\Phi})) V_k$$

или

$$Q/V_k(\Delta\eta)^2 = W_{\Phi}(1 - W_{\Phi} - \alpha W_{\Phi}) / (1 - \alpha W_{\Phi}) \quad (2)$$

Выражение (2) было использовано в дальнейшем для определения объемной доли пор и фибрill в исследуемых образцах ПЭТФ.

При изучении влажных образцов рассеивающую систему рассматривали как двухфазную, состоящую из полимера и пор, заполненных *n*-пропанолом. Вес образцов, растянутых на 110% в пропаноле и высушенных, не изменялся по сравнению с исходным. В связи с этим и в данном случае использовали двухфазную модель – полимер

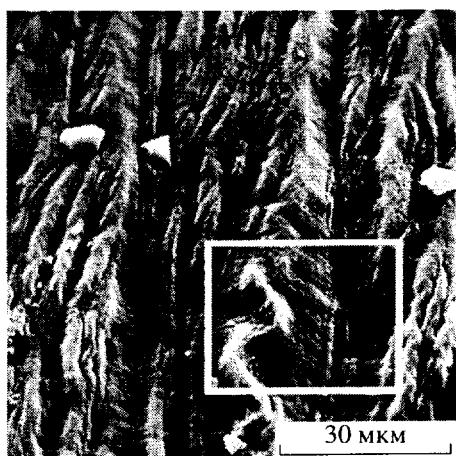


Рис. 1. Поверхность образца кристаллического ПЭТФ, растянутого в *n*-пропаноле на 330%, высушенного в изометрическом состоянии и подвергнутого щелочному травлению.

и поры, заполненные воздухом. Но при $\epsilon = 330\%$ в высушенных образцах оставалось заметное количество захваченной среды, занимающей 4.5% объема изометрически высушенного образца и ~12% объема образца после свободной сушки. В этом случае систему рассматривали как трехфазную: полимер, поры, заполненные *n*-пропанолом, и поры, заполненные воздухом.

Выражение для среднеквадратичной флюктуации электронной плотности имеет вид

$$\langle \Delta\eta^2 \rangle = W_1 W_2 (\Delta\eta)_{1,2}^2 + \\ + W_1 W_3 (\Delta\eta)_{1,3}^2 + W_2 W_3 (\Delta\eta)_{2,3}^2, \quad (3)$$

где W_i – объемные доли фаз, $(\Delta\eta)_{i,j}$ – разность электронных плотностей i -й и j -й фаз. Аналогичный подход был предложен в работе [15]. Отметим, что общая доля пор W_p в случае трехфазной модели складывается из долей пор, заполненных воздухом и жидкой средой. Долю пор, заполненных *n*-пропанолом, нетрудно определить весовым методом. Значения электронных плотностей принимали неизменными и рассчитывали из массовых плотностей полимера и среды

$$(\Delta\eta)_{i,j} = (\Sigma Z_i / \Sigma m_i) \rho_i - (\Sigma Z_j / \Sigma m_j) \rho_j$$

Здесь $Z_{i,j}$ и $m_{i,j}$ – атомные номера и массы элементов, составляющих i -ю и j -ю фазы, ρ_i – массовая плотность i -фазы.

Анализ малоуглового рентгеновского рассеяния позволяет не только определить объемные доли фаз, но и оценить их характерные размеры. Известны различные методы анализа [7, 16–19]. Наиболее обоснованным является применение метода Порода [18], позволяющего по концевой части кривой малоуглового рассеяния определить раз-

мер рассеивающих элементов как среднюю протяженность областей гетерогенности. На основании метода Порода, модифицированного для ориентированных систем [7, 8], можно вычислить средний эффективный диаметр рассеивающих элементов D_ϕ и удельную поверхность фибрill S_{ud}

$$D_\phi = 2\lambda Q / \pi^2 (1 - C) k_1 \\ S_{ud} = 2\pi^2 k_1 (1 + \Delta V/V_0) / (\Delta\eta)^2 \lambda \rho,$$

где $k_1 = \lim_{\phi \rightarrow \infty} I(\phi) \phi^3 / \lambda^3$ – константа Порода, $\lambda = 0.154$ нм – длина волны рентгеновского излучения, ρ – плотность крейзованного образца, $\Delta V/V_0 = V$ – относительное изменение объема образца после растяжения. Необходимую для расчета S_{ud} и D_ϕ величину C определяли, как было описано выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При вытяжке в *n*-пропаноле кристаллического ПЭТФ до $\epsilon = 50\%$ в нем образуется значительно больше крейзов, чем в аморфном ПЭТФ [2]. Более того, при увеличении деформации до 110% количество крейзов в кристаллическом ПЭТФ продолжает расти, а в аморфном полимере [20] остается на достигнутом предельном уровне. Обнаружено также, что влажные образцы кристаллического ПЭТФ, в отличие от аморфных, равномерно прокрашиваются, если поместить их в раствор органического красителя сразу после растяжения на 330%. Это показывает, что в шейке кристаллического ПЭТФ сохранилась открытая пористая структура. При микроскопическом изучении поверхности образцов кристаллического ПЭТФ, растянутых через шейку в *n*-пропаноле и высушенных изометрически, были обнаружены щелевидные образования, напоминающие крейзы в образцах с умеренными величинами деформации. Однако тонкая структура таких образований слабо выявлялась на электронно-микроскопических снимках только после щелочного травления поверхности образцов (рис. 1). Все это позволило предположить, что в кристаллическом ПЭТФ, растянутом через шейку в ААС, сохраняются остатки крейзов.

В свою очередь анализ большеугловых рентгенограмм показал, что образцы даже при $\epsilon = 330\%$ наряду с ориентированными кристаллитами содержат значительное количество неориентированного материала (рис. 2). Количественная оценка степени ориентации по азимутальной полуширине $\Delta\psi_{1/2}$ рефлекса 010 показала (табл. 1), что увеличение деформации от 110 до 330% приводит к улучшению ориентации кристаллитов.

При изометрической сушке образцов, растянутых на 110%, величина $\Delta\psi_{1/2}$ не изменяется по сравнению с влажными образцами. Известно [5],

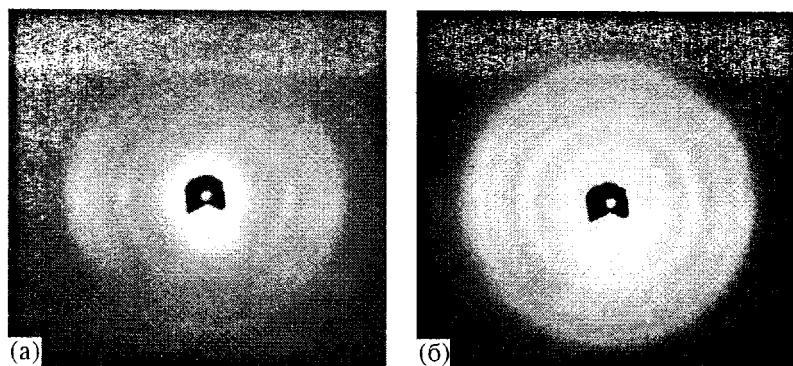


Рис. 2. Большеугловые рентгенограммы образцов кристаллического ПЭТФ, растянутого в *n*-пропаноле на 330%. Образец высушен изометрически (а) и в свободном состоянии (б).

что такая сушка приводит к слипанию фибрилл внутри крейзов. В средней части образующихся пучков фибриллы уложены параллельно друг другу и сохраняют прежнюю ориентацию. У стенок крейза фибриллы в пучке расходятся, т.е. их ориентация нарушается. Постоянство $\Delta\psi_{1/2}$ свидетельствует о небольшой протяженности переходных участков по сравнению с хорошо ориентированной средней частью пучков.

Поперечное сечение образцов, растянутых до $\epsilon = 330\%$, заметно уменьшается, т.е. сушка приводит к частичному разрушению еще сохранившихся участков неориентированного материала в промежутках между крейзами (к разрушению стенок крейзов). Происходящая при этом поперечная контракция образца должна способствовать сближению фибрилл в крейзах и облегчать слипание фибрилл в более толстые пучки при изометрической сушке. В результате может возрастать протяженность разориентированных участков пучка у стенок крейза, что соответственно приведет к росту $\Delta\psi_{1/2}$ при сушке образцов с $\epsilon = 330\%$ (табл. 1). Другой причиной усиления разориентации кристаллического материала при изометрической сушке указанных образцов может быть разворот всего пучка слипшихся фибрилл относительно исходного направления (оси вытяжки). Такой поворот может быть связан, например, со смещением противоположных участков стенок крейза относительно друг друга, с разрушением только одной стенки крейза или с зигзагообразным изгибом стенок крейза при поперечной контракции высушиваемого образца. Действительно, на микроснимках поверхности образцов часто встречались характерные "змейки" – многократно изогнутые участки рельефа, направленные в целом примерно перпендикулярно оси вытяжки (рис. 1).

Степень разориентации кристаллитов после свободной сушки образцов с $\epsilon = 330\%$ была значительно ниже, чем у образцов с $\epsilon = 110\%$, что хорошо коррелирует с величинами продольных усадок этих образцов (45 и 90% от заданной деформации).

Значительная часть этой усадки (соответственно 18 и 29% от заданной деформации) происходит еще во влажном состоянии сразу после снятия нагрузки.

Важную информацию дало измерение поперечных размеров кристаллитов l_{010} до и после растяжения образцов в ААС. Показано (табл. 1), что для кристаллитов изменение величины l_{010} при увеличении ϵ не превышает 15%, что соизмеримо с точностью эксперимента. При сушке образцов поперечный размер кристаллитов в фибриллах практически не изменялся. Оказалось также, что после вытяжки на 330% и изометрической сушки образцов величина l_{010} для неориентированных кристаллитов остается такой же, как в исходных нерастянутых пленках. Следовательно, в процессе формирования фибрилл при образовании крейзов происходит реорганизация кристаллической структуры исходного ПЭТФ. В нашем случае это приводит к явному уменьшению размеров кристаллитов в фибриллах (4.6 нм) по сравнению с исходными (6.5 нм). При увеличении ϵ осуществляется постепенный переход неориентированного материала промежутков в фибриллы

Таблица 1. Поперечные размеры l_{010} и степень ориентации $\Delta\psi_{1/2}$ кристаллитов в исходном полимере и в фибриллах крейзов кристаллического ПЭТФ

| $\epsilon, \%$ | Условия приготовления образца | $l_{010},$ нм | $\Delta\psi_{1/2}^0$ |
|---------------------------|----------------------------------|------------------|----------------------|
| 0 | Исходный кристаллический | 6.5 | – |
| 110 | Влажное изометрическое состояние | 4.6 | 27 |
| 110 | Изометрическая сушка | 4.6 | 28 |
| 110 | Свободная сушка | 4.6 | 98 |
| 330 | Влажное изометрическое состояние | 3.9 | 12 |
| 330 | Изометрическая сушка | 4.2* | 24 |
| 330 | Свободная сушка | 3.9 | 45 |
| Величина ошибки (\pm) | | 0.5 | 3.0 |

* Для неориентированных участков этих образцов $l_{010} = 6.2$ нм.

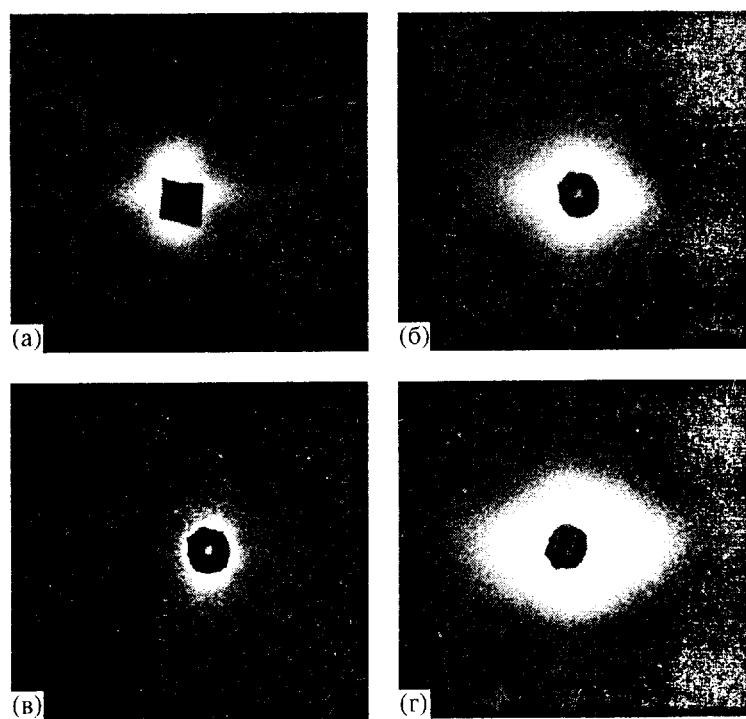


Рис. 3. Малоугловые рентгенограммы образцов кристаллического ПЭТФ, растянутого в *n*-пропаноле на 330 (а–в) и 110% (г). а – образец во влажном изометрическом состоянии; б, г – высушен изометрически; в – высушен в свободном состоянии.

крайзов. Но это не сопровождается существенными изменениями структуры самих фибрill, хотя утончающиеся промежутки разрушаются и крайзы частично коллапсируют. Данные выводы находятся в хорошем соответствии с имеющимися результатами о структуре крайзов в аморфных и кристаллических полимерах [3, 5, 20].

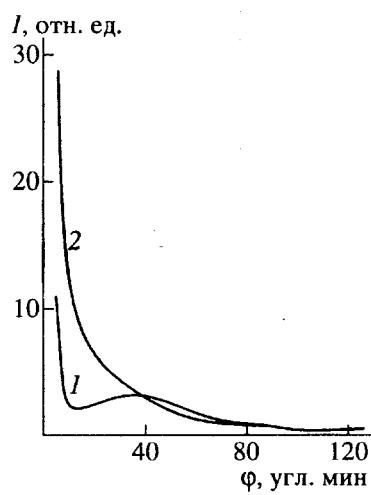


Рис. 4. Экваториальное распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния для образцов аморфного (1) и кристаллического ПЭТФ (2) во влажном изометрическом состоянии, $\epsilon = 110\%$.

Рентгенографическое исследование в малых углах выявило целый ряд отличий в структуре крайзованных образцов кристаллического и аморфного ПЭТФ. Малоугловые рентгенограммы (рис. 3) показали, что у крайзованных образцов кристаллического ПЭТФ в экваториальной области рассеяния, связанной с наличием системы ориентированных фибрill в крейзе отсутствует дискретный рефлекс. У таких образцов даже после вытяжки через шейку на 330% все еще сохранялось меридиональное рассеяние. После свободной сушки образцов аморфного ПЭТФ, растянутых в ААС через шейку, характер малоуглового рассеяния не изменился [5]. У кристаллического полимера экваториальное рассеяние при этом ослабевало и становилось изотропным. Заметно ослабевало и меридиональное рассеяние.

Для получения количественной информации об объемныхолях элементов структуры и их параметров [7–9, 15–19], были получены дифрактограммы малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 4) от образцов аморфного (кривая 1) и кристаллического ПЭТФ (кривая 2) во влажном состоянии. Бросается в глаза отсутствие малоуглового рентгеновского максимума на кривых рассеяния кристаллического ПЭТФ. Это указывает на неоднородность рассеивающих элементов (фибрill) по размерам и(или) их неупорядоченное расположение в крейзах. Почему же при крейзовании

Таблица 2. Объемная доля пор W_n в исследуемых образцах, оцененная различными способами

| Условия приготовления образцов | W_n , оцененная по | | | |
|----------------------------------|----------------------|------------------|--------------------|----------------|
| | АИ* | изменению объема | плотности образцов | изменению веса |
| $\epsilon = 110\%$ | | | | |
| Влажное изометрическое состояние | 0.64 | 0.52 | — | 0.62 |
| Изометрическая сушка | 0.44 | 0.45 | — | — |
| Свободная сушка | 0.10 | 0.10 | — | — |
| $\epsilon = 330\%$ | | | | |
| Влажное изометрическое состояние | 0.53 | 0.52 | — | 0.55 |
| Изометрическая сушка | 0.11 | 0.13 | 0.11 | 0.05 |
| Свободная сушка | 0.12 | 0.13 | 0.13 | 0.12 |
| Величина ошибки (\pm) | 0.05 | 0.05 | 0.02 | 0.02 |

* Метод абсолютных измерений интенсивности малоуглового рассеяния.

кристаллического ПЭТФ возникает такая структура?

Очевидно, что на зарождение фибриллы в крейзе кристаллического ПЭТФ должно влиять ее расположение по отношению к различным структурным элементам исходного сферолита. Элементарной структурной единицей последнего является кристаллическая ламель, и ее ориентация по отношению к направлению растягивающего усилия играет определяющую роль в процессе перехода сферолитной структуры в фибрillлярную. Известно [21], что такая перестройка начинается прежде всего в тех ламелях (или их областях), которые благоприятным образом ориентированы по отношению к растягивающей силе. Конечно, такие ламели расположены случайным образом по отношению к растущему крейзу, и образующиеся фибриллы не дают периодичности, характерной для аморфного полимера.

Объемные доли пор W_n , фибрилл W_ϕ , неориентированного материала W_u , а также структурные параметры крейзов в исследуемых образцах, рассчитанные на основании малоугловых дифрактограмм по уравнениям (2) и (3), приведены в табл. 2.

Плотность полимера ρ_ϕ в фибриллах крейзов ПЭТФ, величину которой нужно знать для проведения таких расчетов, принимали равной $1.432 \text{ г}/\text{см}^3$ [3]. Проверка "чувствительности" нашего метода к величине ρ_ϕ показала, что при подстановке $\rho_\phi = 1.457 \text{ г}/\text{см}^3$ (теоретическая плотность кристаллической фазы ПЭТФ) результаты расчета в пределах ошибки эксперимента совпадали с величинами, приведенными в табл. 2. При подстановке $\rho_\phi = 1.387 \text{ г}/\text{см}^3$ (плотность нерастянутых образцов кристаллического ПЭТФ) уравнение не имело положительного решения.

Используя уравнения (2) и (3), рассчитали концентрацию фибрилл в крейзах и объемные доли

элементов микропористой структуры крейзованных образцов (табл. 3). Полученные значения позволили определить и кратность вытяжки фибрилл в крейзах, так как [9] для крейзованных полимеров справедливо соотношение $\lambda_\phi = (\epsilon + 1)/C(1 + \Delta V/V_0)$, где $\Delta V/V_0$ – относительное изменение объема крейзованного образца при деформации ϵ . Анализ данных табл. 3 показывает, что кратность вытяжки фибрилл λ_ϕ существенно не изменяется при увеличении ϵ . Это еще раз подтверждает, что вплоть до больших ϵ удлинение образца происходит за счет перехода исходного материала в ориентированное состояние внутри крейзов. Слегка падающее значение W_n при увеличивающейся доле ориентированного материала при ϵ от 110 до 330% во влажном изометрическом состоянии свидетельствует о частичном коллапсе структуры, приводящем к уменьшению пористости. На это же указывает и увеличение концентрации фибрилл в крейзе с 0.13 до 0.39 при $\epsilon = 110$ и 330% соответственно.

Если пересчитать напряжение, при котором происходит деформация, на конечное сечение влажного образца, то получим величину, близкую к пределу текучести кристаллического ПЭТФ при деформации на воздухе. Таким образом, в промежутках между крейзами возможна сдвиговая деформация, которая приводит к уменьшению попечного сечения образца. Взаимное смещение частей промежутков по нескольким полосам сдвига может придавать ему характерную зигзагообразную форму (рис. 1), а образование полос сдвига в двух соседних промежутках приведет к дроблению расположенного между ними крейза на несколько частей.

Изометрическая сушка вызывала большее изменение W_n и C в образцах, растянутых через шейку, чем в образцах с $\epsilon = 110\%$, так как утончившиеся при сушке промежутки между крейзами

Таблица 3. Параметры структуры крейзов для кристаллических образцов ПЭТФ с разной предысторией, определенные методом рентгеновской дифракции под большими и малыми углами

| Условия приготовления образцов | C | λ_Φ | W_Φ | W_n | W_h | $S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$ | $D_\Phi, \text{нм}$ |
|----------------------------------|------|----------------|----------------|----------------|---------------|-------------------------------|---------------------|
| $\epsilon = 110\%$ | | | | | | | |
| Влажное изометрическое состояние | 0.13 | 7.4 | 0.10 (11.0) | 0.64 (1.0) | 0.27 (6.0) | 220 (2.5) | 3.1 (5.6) |
| Изометрическая сушка | 0.27 | 3.7 | 0.16 (4.0) | 0.44 (6.5) | 0.4 (4.0) | 75 (2.5) | 12.1 (3.0) |
| Свободная сушка | 0.64 | 3.0 | 0.17 (2.6) | 0.10 (20.0) | 0.72 (2.2) | 50 (2.5) | 13.3 (2.5) |
| $\epsilon = 330\%$ | | | | | | | |
| Влажное изометрическое состояние | 0.39 | 5.3 | 0.33 (6.0) | 0.53 (8.0) | 0.14 (8.8) | 550 (12.5) | 4.1 (16) |
| Изометрическая сушка | 0.84 | 4.6 | 0.57 (1.7) | 0.11 (5.9) | 0.32 (1.6) | 21 (2.6) | 43 (2.0) |
| Свободная сушка | 0.83 | 4.8 | 0.57 (1.7) | 0.12 (4.0) | 0.31 (1.6) | 137 (2.5) | 21.9 (10) |

Примечание. В скобках указана величина ошибки (\pm), %.

разрушались легче, и микропористая структура коллапсировала сильнее под действием напряжений, возникающих при удалении среды из микропор крейзов. При свободной сушке значение W_n значительно уменьшалось в образцах обоих типов, а концентрация фибрill в крейзе сильно увеличивалась. При этом для сухих образцов с $\epsilon = 330\%$ W_n и C были такими же, как при изометрической сушке образца.

Свободная сушка образцов как с $\epsilon = 330\%$, так и с $\epsilon = 110\%$ сопровождалась значительными изменениями пористости, что связано с большими продольными усадками, составляющими 45 и 90% от заданной ϵ соответственно. Однако при меньшей продольной усадке образцов с $\epsilon = 330\%$ в них в отличие от образцов с $\epsilon = 110\%$ наблюдалась еще и необычная поперечная контракция (до 12% по ширине образца).

При $\epsilon = 330\%$ микропористая структура ПЭТФ представляет собой набор раздробленных, частично сколлапсировавших и различным образом разориентированных крейзов. Силы, возникающие при свободном высушивании такого микропористого материала, действуют не только вдоль образца, но и в поперечном направлении. Это и приводит к наблюдающейся поперечной усадке, которая не обнаруживалась при свободной сушке крейзованных образцов с умеренной степенью вытяжки. Отметим, что сближение стенок крейзов при свободной сушке затрудняет удаление адсорбционных слоев жидкой среды с высокоразвитой внутренней поверхностью крейзов. Таблицы 1 и 3 показывают, что при $\epsilon = 330\%$ пористость образцов после изометрической и свободной сушки

примерно одинаковая (~12%). Однако в первом случае пропанол заполняет около 40% суммарного объема пор, а после свободной сушки — выше 90%.

Использование модифицированного метода Порода [7, 8] для анализа системы крейзов, в которой фибрillы аппроксимировали цилиндрами, простирающимися от одной стенки крейза до другой без взаимодействия между собой, позволило определить диаметр фибрill D_Φ (табл. 3). При расчете D_Φ использовали величину C , рассчитанную также на основании рентгеновских данных.

Оказалось, что D_Φ по влажных изометрических образцах хорошо коррелируют с приведенными ранее (табл. 1) поперечными размерами кристаллитов в фибрillах, т.е. фибрillы в расступивших крейзах не являются агрегатами более мелких фибрillлярных образований. Изометрическая сушка вызывала значительный рост D_Φ . Заметное увеличение D_Φ происходило и при свободной сушке. Более глубокий коллапс структуры крейзов в образцах с $\epsilon = 330\%$ отражался в значительно большем росте D_Φ при сушке этих образцов как в изометрическом, так и в свободном состоянии, по сравнению с образцом $\epsilon = 110\%$.

Были рассчитаны также величины удельной поверхности $S_{уд}$ фибрill, соединяющих стенки крейзов (табл. 3). Обнаружено, что при переходе от 110 к 330% величина $S_{уд}$ возрастает в ~2.5 раза, т.е. почти пропорционально удлинению фибрill в крейзах. Это свидетельствует о том, что деформация образца происходит в основном путем развития крейзов, значительная часть которых сохраняется в крейзованных кристаллических образцах ПЭТФ даже после образования шейки.

Полученные значения удельной поверхности фибрill для $\varepsilon = 110\%$ хорошо коррелируют с данными [9, 19]. При $\varepsilon = 330\%$ удельная внутренняя поверхность образцов сокращалась в ходе изометрической сушки намного более резко, чем при $\varepsilon = 110\%$. Это хорошо согласуется с представлениями об изменении структуры крейзованных образцов при больших деформациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыжков А.А., Синевич Е.А., Валиотти Н.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 3. С. 212.
2. Синевич Е.А., Быкова И.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 349.
3. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 276.
4. Манин В.Н., Громов А.Н., Григорьев В.П. Дефектность и эксплуатационные свойства полимерных материалов. Л.: Химия, 1986.
5. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam; Lausanne; New York; Oxford; Shannon; Tokyo: Elsevier, 1995.
6. Синевич Е.А., Быкова И.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1947.
7. Paredes E., Fisher E.W. // Makromol. Chem. 1979. B. 180. № 11. S. 2707.
8. Brown H.R., Kramer E.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 3. P. 487.
9. 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.
10. Праздничный А.М., Синевич Е.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 4. С. 733.
11. Хорошая Е.С., Ковригина Г.И., Алексеенко В.И. // Пласт. массы. 1961. № 10. С. 60.
12. Зубов Ю.А., Селихова В.И., Щирец В.С., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1681.
13. Сойреф Д.А., Зубов Ю.А., Акутин М.С., Абрамов В.В., Чвалун С.Н., Бакеев Н.Ф., Веселов А.В. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 1. С. 144.
14. Озерин А.Н., Зубов Ю.А., Чвалун С., Бакеев Н.Ф., Белов Г.П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1061.
15. Janosi A. // Z. Phys. B. 1986. B. 63. № 3. S. 383.
16. Porod G. // Colloid Z. 1951. B. 124. S. 83.
17. Филиппович В.И. // Журн. техн. физики. 1956. Т. 26. № 2. С. 398.
18. Westbrook P.A., Fellers J.F., Hendrics R.W., Lin J.S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 6. P. 969.
19. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Ребров А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1499.
20. Алексеров А.Г., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 3. С. 218.
21. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.

X-Ray Study of Structural Rearrangements in Solvent-Crazed Semicrystalline Poly(ethylene Terephthalate) during Tensile Drawing in a Liquid Environment and Drying

I. V. Bykova, E. A. Sinevich, S. N. Chvalun, and N. F. Bakeev

State Research Center of the Russian Federation, Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract—Structural rearrangements in solvent-crazed semicrystalline PET that take place during tensile drawing of polymer in the presence of surface-active liquid environments and further drying under various conditions were characterized by X-ray analysis. Application of both SAXS and WAXS allowed one to put forth a new approach for estimation of the parameters of microporous structure of the crazed samples. During tensile drawing of semicrystalline PET to high tensile strains (330%), crazes with highly disperse structure and high specific surface area were shown to be preserved. As compared with amorphous PET, in the case of semicrystalline PET, irregular arrangement of craze fibrils in the crazes was observed. This disorder was likely to be accounted for by the effect of supermolecular structure of semicrystalline polymer on the development of craze fibrils during solvent crazing.