

УДК 541.64:539(2+3)

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИИ СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ<sup>1</sup>

© 2003 г. А. А. Долгова\*, О. В. Аржакова\*, А. С. Кечекьян\*\*, Л. М. Ярышева\*,  
А. Л. Волынский\*, Н. Ф. Бакеев\*\*

\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы

\*\* Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 06.03.2003 г.  
Принята в печать 01.07.2003 г.

Изучены особенности деформации в ААС пленок аморфного стеклообразного ПЭТФ различной толщины в зависимости от условий деформирования (степень вытяжки, скорость растяжения, масштабный фактор образцов). Показано, что с увеличением скорости вытяжки и толщины пленок ПЭТФ наблюдается переход от крейзинга к смешанному механизму деформации, который характеризуется наличием крейзов и сдвиговых полос в сердцевине образцов, и, наконец, к шейкообразованию. Установлено, что сдвиговые полосы, образующиеся в ПЭТФ при деформировании по смешанному механизму, содержат микропустоты; с увеличением степени растяжения сдвиговые полосы ориентируются вдоль оси вытяжки пленок.

### ВВЕДЕНИЕ

Крейзинг является одним из фундаментальных видов пластической деформации твердых полимеров [1]. Тем не менее до сих пор часто крейзинг рассматривают как некий прокурсор разрушения твердых полимеров [2]. На самом же деле крейзинг, как и сдвиговая текучесть, является типичным видом реализации неупругой деформации полимеров. Более того, эти виды деформации часто сосуществуют в одних и тех же условиях. Во многих случаях для деформирования полимера на воздухе, когда наблюдается так называемый сухой крейзинг, определены температурно-силовые условия реализации того или иного вида деформации [3]. Отметим, что сухой крейзинг обычно существует со сдвиговой текучестью и практически никогда не реализуется в чистом виде.

Значительно более сложная ситуация наблюдается при деформировании полимеров в жидкких средах, когда наблюдается так называемый sol-

vent crazing. Этот вид крейзинга может быть реализован как в чистом виде, так и параллельно со сдвигом. В зависимости от скорости и температуры деформирования, геометрии образца, вязкости и поверхностной активности жидкой среды наблюдается большое разнообразие структурных перестроек, сопровождающих деформацию полимера [1].

В данной работе сделана попытка установления конкретных условий деформации полимера в жидкой среде, которые обусловливают тот или иной вид результирующей структуры полимера.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили промышленные неориентированные пленки аморфного стеклообразного ПЭТФ толщиной 170, 300, 500 и 700 мкм.

В качестве ААС использовали *n*-бутиловый спирт. Деформирование осуществляли при комнатной температуре с постоянной скоростью. Скорость растяжения варьировали в диапазоне 1.4–100 мм/мин, а степень деформации – от 10 до 200%. Размеры рабочей части образцов составля-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32748).

E-mail: arzhakova@genebee.msu.su (Долгова Алла Анатольевна).

ли  $4 \times 10$  и  $40 \times 50$  мм. Изучение структуры, об разующейся при вытяжке пленок ПЭТФ в ААС, проводили с помощью светового микроскопа Opton-3.

Микросрезы толщиной 20 мкм для оптико-микроскопических исследований делали с помощью санного микротома вдоль оси растяжения перпендикулярно плоскости образца. В качестве иммерсионной жидкости при препарировании образцов для световой микроскопии использовали вазелиновое масло.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим основные “разновидности” структур, которые могут быть реализованы при деформировании полимера в жидкой ААС. Во-первых, это чистый крейзинг. В данном случае при относительно невысоких скоростях деформирования полимера в ААС отдельные крейзы зарождаются на поверхности полимера и растут в направлении, перпендикулярном оси растяжения полимера (рис. 1а). После того, как крейзы пересекут поперечное сечение полимера, они начинают уширяться в направлении оси растяжения. Указанные структурные перестройки сопровождаются интенсивным развитием пористости и, как следствие, отсутствием поперечной контракции полимера до весьма высоких значений деформации (до 100% и более) [1]. Когда большая часть полимера превратится в высокодисперсное “вещество крейза”, начинается стадия коллапса пористой структуры, проявляющаяся, в частности, в том, что наблюдается поперечная контракция образца [4].

Если скорость нагружения полимера в ААС достаточно велика, то при малых деформациях (в области предела текучести) в образце возникает шейка, которая начинает распространяться по образцу. Как следует из рис. 1б, возникновение шейки как обычно сопровождается значительной контракцией участка образца. На этом этапе процесс по существу не отличается от шейкообразования на воздухе. Отличие выявляется при дальнейшем растяжении полимера в ААС и заключается оно в том, что на участках образца полимера, не занятых шейкой, развиваются крейзы, что характерным образом влияет на вид кривой растяжения [5]. В результате деформирования полимера в ААС в таких условиях реализуется неодно-

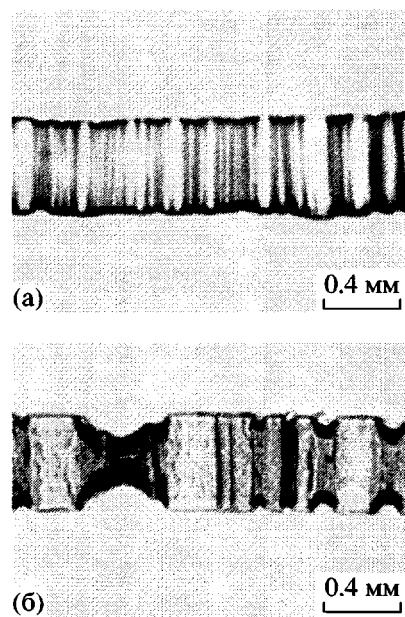
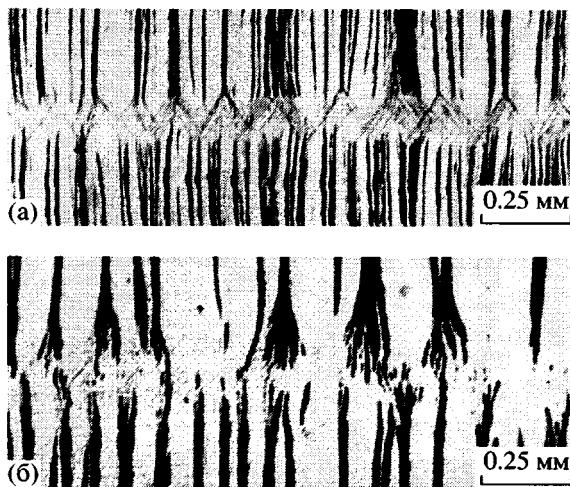


Рис. 1. Световые микрофотографии среза образца ПЭТФ толщиной 0,05 мм, деформированного в *n*-бутаноле по механизму крейзинга (а) и с образованием шейки (б).

родная по его объему пористая структура. Часть образца при этом имеет плотную структуру, не содержащую пористости, характерную для структуры шейки. Другая часть образца имеет структуру, обычно реализующуюся при чистом крейзинге. И, наконец, существует некая переходная область от одного вида деформации к другому. Переход к развитию шейки при растяжении полимера в ААС можно вызвать не только изменением скорости растяжения, но и изменением геометрии образца. В работах [5, 6] было показано, что переход к развитию шейки определяется (лимитируется) скоростью роста крейзов, которая в свою очередь зависит от величины макроскопического напряжения и свойств жидкой ААС.

Смешанный механизм, сочетающий в себе элементы крейзинга и сдвига, является еще одним видом деформации полимера в ААС. При растяжении массивных образцов ПЭТФ в ААС на их поверхности зарождаются крейзы, которые начинают распространяться в глубину образца. Естественно, что по мере их роста увеличивается гидродинамическое сопротивление потоку жидкости к их вершине и наступает ситуация, когда жидкость не может эффективно и в достаточном количестве поступать к местам ориентационного превращения полимера (вершинам крейзов). По-



**Рис. 2.** Световые микрофотографии срезов образца ПЭТФ толщиной 0.7 мм, вытянутого в *n*-гексаноле на 50% со скоростью 100%/мин. Срезы сделаны в направлении, перпендикулярном оси растяжения полимера (а) и под углом к оси растяжения (б).

скольку для развития крейзов необходимо присутствие ААС в местах активной деформации, полимер “избирает” альтернативный путь развития деформации – по механизму роста полос сдвига.

Именно такая ситуация отображена на рис. 2, где представлена световая микрофотография тонкого среза образца ПЭТФ толщиной 0.7 мм, растянутого при комнатной температуре в среде *n*-гексанола на 50% со скоростью ~100 %/мин (рис. 2а). Хорошо видно, что в таких условиях крейзы не смогли пересечь все сечение полимера и начать стадию своего уширения. Тем не менее полимер в его сердцевине продолжает деформироваться путем развития полос сдвига, который не требует присутствия ААС.

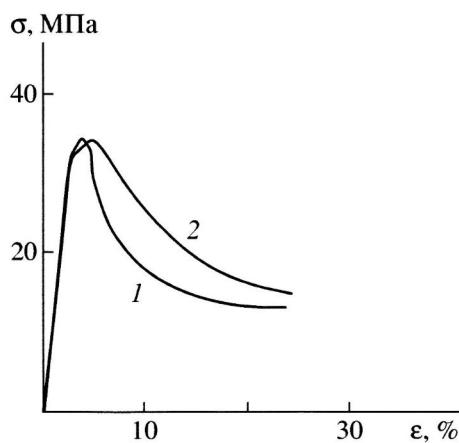
На рис. 2а представлена структура среза в направлении, перпендикулярном оси растяжения полимера. Если срез проводить под другим углом к направлению вытяжки, можно выявить еще одну важную структурную особенность деформированного в этих условиях полимера. Из рис. 2б следует, что прямолинейное распространение крейзов перпендикулярно оси растяжения происходит только на относительно небольшую (~100–120 мкм) глубину. Затем крейзы начинают ветвиться. Наконец, рост крейзов прекращается и в сердцевине образца деформация, как было показано выше, осуществляется путем развития сдвигов. Особенности и механизм этого вида деформации были

подробно рассмотрены ранее [7]. Здесь лишь отметим, что его характерными особенностями являются ветвление индивидуальных крейзов и развитие в сердцевине образца системы сдвигов. Такой вид деформирования полимера не сопровождается на первых этапах растяжения его боковой контракцией.

С целью более детального изучения условий, при которых оказывается возможным деформирование полимера по тому или иному механизму, и для выявления общих закономерностей этого процесса в настоящей работе проводили вытяжку пленок ПЭТФ в различных условиях с использованием одной ААС (*n*-бутиловый спирт). Основные параметры, которые изменяли в работе для реализации различных структур ПЭТФ, следующие: величина и скорость деформации, а также геометрические размеры образцов.

Рассмотрим сначала, какое влияние оказывает скорость растяжения в ААС на механизм деформации пленок ПЭТФ различной толщины. Степень деформации в этом случае составляла 10 и 20%. Для пленок ПЭТФ толщиной 170 мкм деформирование происходит в основном по механизму классического крейзинга. Лишь при увеличении скорости растяжения до 100 мм/мин наблюдается ветвление единичных крейзов на множество более мелких. Этот процесс полностью аналогичен рассмотренному выше и проиллюстрированному рис. 2. Рост крейзов начинается с поверхности пленки. Однако в дальнейшем по мере прорастания крейзов в глубь образца наблюдается их ветвление. Таким образом, внешние слои пленок состоят из прямолинейных отдельных крейзов, а внутренний слой – из ветвящихся крейзов. Начало ветвления происходит практически одновременно для всех крейзов, так что можно четко выделить сердцевину образца, составляющую примерно третью часть от общей толщины пленки.

Влияние скорости вытяжки на механизм деформации пленок ПЭТФ толщиной 300 мкм в ААС выглядит более сложным образом. При малой скорости растяжения (1.4 мм/мин) в образце зарождаются и прорастают через все поперечное сечение классические прямолинейные крейзы аналогично тому, как это представлено на рис. 1. Увеличение скорости деформирования до 25 мм/мин приводит не только к ветвлению единичных

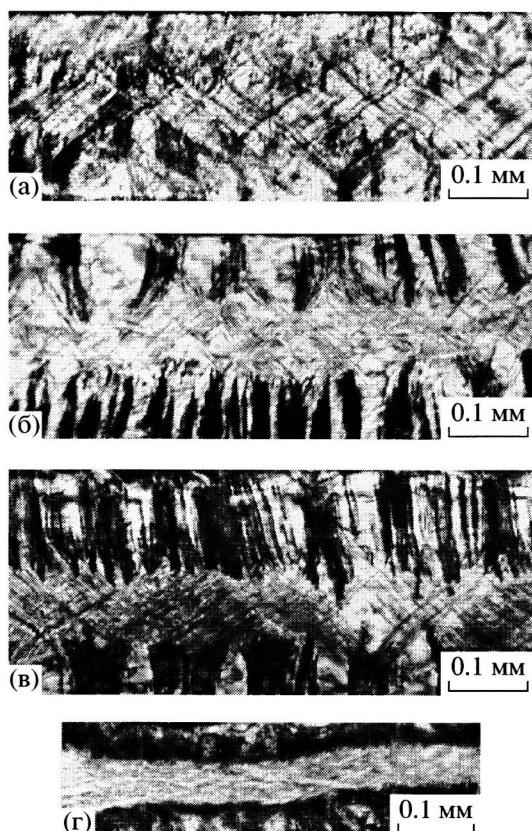


**Рис. 3.** Динамометрические кривые растяжения пленок ПЭТФ толщиной 0.17 мм в *n*-бутаноле со скоростью 20 мм/мин с размерами рабочей части  $4 \times 10$  (1) и  $40 \times 50$  мм (2).

крайзов на множество более мелких, но и к появлению в сердцевине образца полос, расположенных под углом примерно  $45^\circ$ . Этот процесс был подробно описан выше и представлен на рис. 2. При дальнейшем повышении скорости растяжения до 100 мм/мин в образцах ПЭТФ толщиной 300 мкм на начальных степенях деформации образуется шейка. Интересен тот факт, что при этом вне области шейки в образце также присутствуют и крайзы, и сдвиговые полосы.

Исследования внутренней структуры ПЭТФ пленок толщиной 500 мкм показали, что в зависимости от скорости растяжения их вытяжка также может проходить как по классическому крейзингу, так и по смешанному механизму с развитием в деформированном образце крайзов, сдвиговых полос и шейки. С увеличением толщины полимера от 300 до 500 мкм уменьшается скорость, при которой появляется шейка, что вполне согласуется с литературными данными [1].

На основании описанных выше результатов и работ [7, 8] можно было ожидать, что и для пленок ПЭТФ толщиной 700 мкм при изменении скорости растяжения также будет наблюдаться переход от чистого крейзинга к ветвлению и сосуществованию крайзов, сдвигов и шейки. Однако в этом случае происходил переход от классических прямолинейных крайзов сразу к шейке уже при скорости 25 мм/мин. Отметим, что шейка в образцах ПЭТФ толщиной 700 мкм появляется при



**Рис. 4.** Световые микрографии срезов образцов ПЭТФ толщиной 0.3 мм, деформированных в *n*-бутаноле на 50 (а), 100 (б), 150 (в) и 200% (г).

меньшей скорости по сравнению с образцами толщиной 300 и 500 мкм.

Таким образом, с увеличением скорости растяжения и толщины пленок ПЭТФ может наблюдаться переход от классического крейзинга к смешанному механизму вытяжки, который характеризуется развитием как крайзов, так и полос сдвига в сердцевине образцов и, наконец, к шейкообразованию.

Еще одним фактором, определяющим структуру деформируемого в ААС полимера, являются геометрические особенности испытываемого образца. Все приведенные выше результаты были получены при использовании достаточно широких образцов (40 мм). Далее была изучена вытяжка пленок ПЭТФ, ширина рабочей части которых составила 4 мм.

Изменение геометрии испытываемых образцов вносит свои особенности в механический отклик полимера. Действительно, если предел текучести практически (рис. 3) не зависит от измене-

## Структурные особенности образцов ПЭТФ, деформированных в ААС в различных условиях

Толщина пленок, мкм	Скорость растяжения, мм/мин	Механизм деформирования для различных образцов	
		40 × 50 мм	4 × 10 мм
170	1.4	Прямолинейные крейзы	Прямолинейные крейзы
	5.3	То же	Ветвление + сдвиг
	25	»	То же
	50	»	»
	100	Ветвление	»
	1.4	Прямолинейные крейзы	Прямолинейные крейзы
	5.3	То же	То же
	25	Ветвление	Ветвление + сдвиг
	50	Ветвление + сдвиг	То же
	100	Ветвление + сдвиг + шейка	Ветвление + сдвиг + шейка
300	1.4	Прямолинейные крейзы	Прямолинейные крейзы
	5.3	То же	То же
	25	Ветвление	Ветвление + сдвиг
	50	Ветвление + сдвиг	То же
	100	Ветвление + сдвиг + шейка	Ветвление + сдвиг + шейка
500	1.4	Прямолинейные крейзы	Прямолинейные крейзы
	5.3	То же	Ветвление + сдвиг
	25	Ветвление + сдвиг	То же
	50	Ветвление + сдвиг + шейка	Ветвление + сдвиг + шейка
	100	То же	То же
700	1.4	Прямолинейные крейзы	Прямолинейные крейзы
	5.3	То же	Ветвление + сдвиг
	25	Шейка	Ветвление + сдвиг + шейка
	50	»	То же
	100	»	»

ния геометрии рабочей части пленок ПЭТФ одной и той же толщины, деформация выхода динамометрической кривой на плато значительно возрастает. Это означает, что такие образцы существенно большее время находятся под нагрузкой, которая заметно превышает критическое напряжение крейзообразования. Естественно, что в широких образцах резко увеличивается число зарождающихся крейзов. С помощью электронной сканирующей микроскопии была посчитана плотность крейзов для образцов ПЭТФ толщиной 170 мкм с различной геометрией рабочей части – 40 × 50 и 4 × 10 мм (при одной и той же скорости вытяжки – 25 мм/мин). Действительно, плотность крейзов для узких образцов составила величину 40 мм<sup>-1</sup>, в то время как для широких – 70 мм<sup>-1</sup>.

Влияние скорости растяжения и геометрии испытываемых образцов обобщено в таблице. Как видно из представленных данных, увеличение скорости растяжения или поперечного сечения образца позволяет изменять структуру получае-

мого полимера в последовательности чистый крейзинг–смешанный механизм (крейзинг–сдвиг)–шейкообразование.

В заключение рассмотрим еще один фактор, позволяющий воздействовать на структуру получаемого в результате вытяжки ПЭТФ в ААС. Этим фактором является степень вытяжки полимера. На рис. 4 сопоставлена структура образцов ПЭТФ толщиной 300 мкм с размерами 4 × 10 мм, вытянутых в н-бутаноле на 50, 100, 150 и 200%. На первых этапах растяжения происходят те же структурные перестройки, которые мы обсуждали выше. Крейзы стартуют с поверхности образца и устремляются в его глубину. Достигнув глубины ~100 мкм, они начинают ветвиться и в середине образца наблюдаются сдвиги (рис. 4а–4в). При увеличении степени деформации до 200% появляется стадия коллапса структуры полимера, в результате чего уменьшается его поперечное сечение. При этом сердцевина образца, занятая сдвигами, становится ярко выраженной, а ее ширина заметно уменьшается (рис. 4г). Кроме того,

изменяется угол между сдвиговыми полосами, и они ориентируются вдоль направления вытяжки. Можно считать, что при больших степенях деформации структура сердцевины деформированного образца приближается к структуре шейки, хотя сдвиговые полосы хорошо различимы и в этом случае. Таким образом, структура полос сдвига, расположенных в сердцевине деформированных образцов, имеет ряд отличий и от крейзов, и от истинных полос сдвига, образующихся при растяжении полимера на воздухе. Сдвиговые полосы, возникающие в полимере при деформировании по смешанному механизму, содержат микропустоты и с увеличением степени растяжения ориентируются вдоль оси вытяжки.

Таким образом, изменяя условия вытяжки полимера в ААС и геометрические особенности образца, можно в широких пределах регулировать структуру получаемого полимера. Указанное обстоятельство имеет не только научное, но и прикладное значение, поскольку крейзованые полимеры могут быть использованы как сорбенты, мембранны, матрицы для создания смесей полимеров с низкомолекулярными веществами и полимер-полимерных смесей и т.д. [1].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
2. Narisawa J., Jee A.F. // Mater. Sci. and Technol. 1993. V. 12. P. 701.
3. Berger L.L., Kramer E.J. // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. P. 3536.
4. Волынский А.Л., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2673.
5. Волынский А.Л., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 859.
6. Шитов Н.А., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1842.
7. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Миронова А.А., Аржакова О.В., Кечекян А.С., Озерин А.Н., Ребров А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 269.
8. Волынский А.Л., Кечекян А.С., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Баженов С.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 615.

## Deformation of Glassy Poly(ethylene terephthalate) in Adsorptionally Active Media

A. A. Dolgova\*, O. V. Arzhakova\*, A. S. Kechek'an\*\*,  
L. M. Yarysheva\*, A. L. Volynskii\*, and N. F. Bakeev\*\*

\*Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

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

**Abstract**—For the films of an amorphous glassy PET with different thicknesses, the specific features of their deformation in the presence of adsorptionally active media were studied upon varying the deformation conditions (tensile strain, strain rate, scale factor of the test samples). With increasing the tensile strain and the thickness of PET films, one may observe a transition from solvent crazing to the mixed mechanism of deformation, which is characterized by the development of both crazes and shear bands in the core of the sample, and, finally, to necking. Shear bands, which are formed in PET upon its deformation via the mixed mechanism, are found to contain microvoids; as the tensile strain increases, shear bands are shown to be oriented along the axis of tensile drawing.