

КРИХКО-ПЛАСТИЧНИЙ ПЕРЕХІД В ПОЛІЛАКТИДІ, ОБУМОВЛЕНИЙ ДЕФОРМАЦІЄЮ ЗСУВУ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ, ВИЩИХ ЗА ТЕМПЕРАТУРУ СКЛУВАННЯ

На прикладі полілактиду (ПЛА) досліджено можливості формування крихко-пластичного переходу в аморфних стеклах при їх механічному омолодженні методом екструзії в умовах високих температур (вище за температуру склування) і деформації зсуву. Встановлено, що пластичність механічно омолодженого ПЛА обумовлена формуванням в його структурі смуг зсуву, які сприяють процесу генерування крейзів, гальмують, блокують і змінюють напрям їх розвитку. Роль смуг зсуву в розвитку крейзів, а також їх взаємодія при деформації вивчена за допомогою *in-situ* випробувань на розтягуванні в СЕМ камері. Показано, що деформація при розриві збільшується з 5,2 % до 17,2 %, модуль пружності підвищується з 1,95 ГПа до 2,11 ГПа, а напруження при розриві зменшується з 43 МПа до 38 МПа.

Ключові слова: смуга зсуву, крейзинг, *in-situ* випробування на розтягуванні в СЕМ експериментах, полілактид, механічне омолодження.

A.V. VOZNYAK, A.O. WOZNIAK

Donetsk National University of Economics and Trade named M. Tugan-Baranovsky, Krivoy Rog, Ukraine

THE BRITTLE-DUCTILE TRANSITION IN POLY LACTIDE CAUSED BY THE SHEAR DEFORMATION AT TEMPERATURES ABOVE THE GLASS TRANSITION TEMPERATURE

By the example of polylactide (PLA), the possibility of the formation of brittle-ductile transition in amorphous glasses at mechanical rejuvenation by extrusion at high temperatures (above the glass transition temperature) and shear deformation has been investigated. It has been established that the ductility of the mechanically rejuvenated PLA caused by the shear bands formation that contribute to the ductility by blocking, initiating and diffusing typical craze growth. The role of shear bands in crazing development and their mutual interaction under uniaxial tension for PLA was investigated by *in-situ* tensile experiments in SEM chamber. It was shown that the strain at break increased from 5,2% to 17,2%, Young modulus increased from 1,95 GPa to 2,11 GPa, and the stress at break decreased from 43 MPa to 38 MPa.

Keywords: shear band, crazing, *in-situ* tensile testing in the SEM experiments, polylactide, mechanical rejuvenation

Вступ

Останнім часом значна увага приділяється склоподібним полімерам, які виробляються на основі відновлюваних природних ресурсів. Серед них полілактид (ПЛА), що має високу жорсткість і міцність, є одним з найбільш перспективних кандидатів для заміщення полімерів, отриманих з нафтохімічної сировини, в різних галузях таких, як упаковка [1], текстиль [2], автомобільна промисловість [3] і т. ін. Крім того, внаслідок своєї нетоксичності, біодеградуванню і біосумісності ПЛА може розглядатися як перспективний матеріал для біомедичних застосувань [4].

Проте, основним недоліком ПЛА є його крихкість при кімнатній температурі, яка пов'язана з активацією механізму крейзинга [5]. Останнє обмежує масштабне застосування, а також є предметом численних наукових досліджень.

Вирішення проблеми крихкості склоподібних полімерів досягається шляхом зміни параметрів молекулярної сітки, зокрема, підвищенням молекулярної маси [6], зшиванням макромолекул [7, 8], створенням розгалуженої структури і зменшенням полідисперсності [9, 10].

Збільшення пластичності полімерів може також досягатися за рахунок зміни характеру розподілу внутрішніх напружень. Для цих цілей використовують введення гумових наповнювачів або здійснюють пластифікацію полімерів шляхом утворення пор [11, 12]. В результаті, збільшення змісту наповнювача і, отже, скорочення товщини шару полімерної матриці між частками наповнювача призводить до зміни механізму деформації від крейзинга до зсуву.

Процес механічного омолодження полімерних стеклок шляхом кручення або прокатки також сприяє зростанню пластичності за рахунок ускладнення процесу локалізації деформації при подальших механічних і ударних випробуваннях [13–15]. Проте, внаслідок релаксації вільного об'єму, ефект механічного омолодження носить тимчасовий характер.

Слід відмітити, що основною стратегією, що лежить в основі усіх вище згаданих підходів, є реалізація вимоги, щоб границя плинності при зсуві була менше, ніж напруження, при якому починається розвиток крейзів. У випадках, коли цього неможливо досягти, напруження, при якому починається розвиток крейзів, має бути збільшено якомога більше. Це призводить до того, що застосування таких підходів викликає покращення пластичності і ударної в'язкості, але значно знижує міцність і жорсткість в порівнянні з чистим гомополімером.

У представленій роботі розглядається можливість механічного омолодження ПЛА при екструзії в умовах високих температур (вище температури склування) і деформації зсуву. Крім того, робота спрямована на вивчення механізмів пластичної деформації, що беруть участь у процесі пластичної деформації ПЛА. З цією метою були виконані *in-situ* випробування на розтягування усередині СЕМ камери вихідного і

підданого екструзії ПЛА.

Експериментальна частина

2.1. Матеріали

В якості матеріалу для досліджень використали полілактид PLA 4060d NatureWorks LLC (Minnetonka, MN), густиною $1,24 \text{ г/см}^3$, середньою молярною масою M_w 120 кг/моль і полідисперсністю $M_w/M_n = 1,4$. Вміст D-лактиду і вміст L-лактиду були 18 і 82 мол.% відповідно. Наявність 18 мол.% D-лактиду запобігало кристалізації ПЛА в процесі термічної обробки.

2.2. Виготовлення зразків

Перед екструзією, гранули ПЛА піддавали вакуумній сушці впродовж 24 годин при $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Використовували також 0,2 мас.% Irganox 1010 для запобігання термоокислювальної деструкції і 0,2 мас.% металодеактиватора Irganox MD 1024u для додаткової дезактивації каталізаторів. Для екструзії використали одношнековий екструдер (Plasti Corder PLV151, Vrabender; $D = 19,5 \text{ мм}$, $L/D = 25$, 20 обертів за хвилину), який був забезпечений щільною філь'єрою (ширина – 12 мм, товщина – 0,8 мм, довжина – 100 мм). Температури в зонах були 170, 150 і $135 \text{ }^\circ\text{C}$ відповідно при переміщенні матеріалу з секції подання до філь'єри. Параметри процесу екструзії через щільну філь'єру склали: температура – $130 \text{ }^\circ\text{C}$, тиск – 65,0 МПа. Для вивчення властивостей вихідного ПЛА, гранули піддавали прямому пресуванню при $170 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 3 хвилин, і подальшому охолодженню між товстими металевими блоками до кімнатної температури.

2.3. Механічні випробування на розтягування

Міцнісні іспити проводилися відповідно до ISO 527-2 стандарту. Зразки з розрахунковою довжиною 25 мм і шириною 5 мм (ISO 527-2, тип 1ba) вирізували з вихідного і екструдованого ПЛА. Випробування проводилися при кімнатній температурі ($T_d = 22 \text{ }^\circ\text{C}$) з використанням універсальної випробувальної машини Instron, модель 5582. Для виміру деформації використовувався екстензометр. Швидкість траверси була постійною і складала $1,25 \text{ мм/хв.}$, тобто швидкість деформації була $5\%/хв.$

2.4. Диференційна скануюча калориметрія

Термічну поведінку зразків визначали за допомогою диференціального скануючого калориметра DSC 2920 (TA Instruments). Швидкість нагріву складала 10°C/хв. Зразки масою 7-8 мг вирізували з вихідного і екструдованого ПЛА.

2.5. Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ)

Зразки для СЕМ досліджень покривали шаром вуглецю шляхом іонного розпилення (JEOLJFC - 1200), а потім досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа JEOL JSM – 5500 LV. Зразки для in-situ СЕМ спостереження були підготовлені відповідно до стандарту ASTM D638. Веслоподібні зразки з розрахунковою довжиною 9,53 мм і шириною 3,18 мм, вирізували з вихідного і екструдованого ПЛА. In-situ спостереження іспитів на розтягування були проведені в JEOL JSM-5500 LV, який містив мікроприставку для проведення механічних випробувань Gatan MT200 з максимальним навантаженням 200 Н при кімнатній температурі. Прискорююча напруга була 15 кВ. Швидкість деформації складала $0,2 \text{ мм/хв.}$ Під час розтягування, на певних стадіях деформації, процес розтягування призупинявся і виконувалось СЕМ фотографування. Слід зазначити, що під час таких пауз мала місце невелика релаксація напружень.

Результати і обговорення

На рис.1 показані типові приклади відповідних залежностей напруження-деформація, визначених при випробуваннях на одновісне розтягування ПЛА до і після екструзії. У разі вихідного ПЛА крихке руйнування спостерігається вже в пружній області, нижче макроскопічної границі плинності. Для екструдованого ПЛА спостерігається поява шийки після досягнення границі плинності. Екструзія обумовлює збільшення деформації при розриві з 5,2 % до 17,2 %. Крім того, екструзія викликає невелике зростання модуля пружності з 1,95 ГПа до 2,11 ГПа. Проте, напруження при розриві у разі екструдованого ПЛА (38,0 МПа) дещо зменшується в порівнянні з вихідним ПЛА (43,0 МПа).

Як видно має місце два різні варіанти механічної поведінки ПЛА. З одного боку, при $T_d = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ вихідний ПЛА проявляє крихке руйнування. З іншого боку, при $T_d = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, екструдований ПЛА демонструє пластичне руйнування. Таким чином, екструзія обумовлює перехід від крихкого до пластичного руйнування. Такий перехід також спостерігався для ПЛА при підвищенні температури деформації (трохи нижче або близько до температури склування T_g) при випробуваннях на розтягування [16].

Відомо, що у разі склоподібних полімерів [17] крихке руйнування пов'язане з розвитком тріщиноподібних дефектів, так званих крейзів (мікротріщин). На відміну від тріщин (макротріщин), крейзи здатні нести навантаження, тому що їх дві поверхні з'єднуються багаточисельними невеликими фібрилами (рис. 2). Тріщини формуються, коли руйнуються фібрили у середині крейзів. Руйнування фібрил обумовлене високим локальним напруженням, а розвиток тріщин призводить до подальшого макроскопічного руйнування матеріалу. Крейзинг, проте, за певних умов може являти собою процес пластичної деформації.

Це відбувається, наприклад, при зародженні і розвитку великої кількості крейзів, які сприяють досягненню значної величини пластичної деформації [17]. Інтенсивне крейзоутворення також сприяє поліпшенню ударної міцності склоподібних полімерів [17].

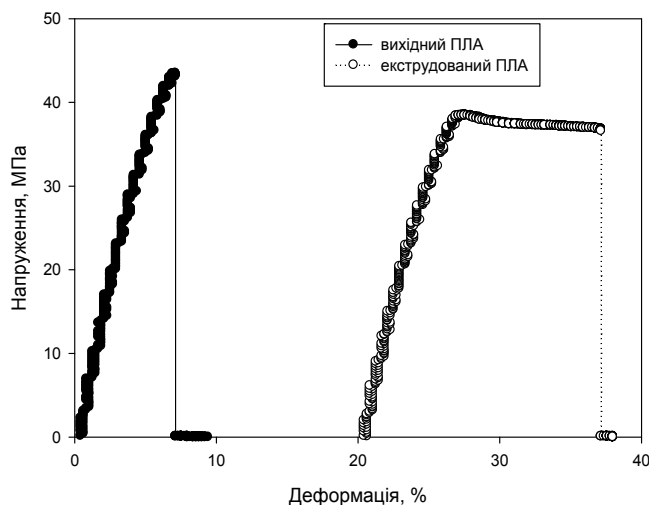


Рис. 1. Криві напруження-деформація, визначені при випробуваннях на одніє розтягування ПЛА до і після екструзії

Слід зазначити, що в однорідних склоподібних полімерах крейзи, як правило, зароджуються в невеликій кількості на поверхні матеріалу, а потім трансформуються в тріщини, викликаючи подальше макроскопічне руйнування. Деякі аморфні, а також кристалічні полімери [18] можуть демонструвати перехід від крихкого до пластичного руйнування, який обумовлений можливістю заміни механізму деформації, пов'язаного з крейзингом, на механізм формування смуг зсуву.

In-situ випробування на розтягування в СЕМ проводилися з метою вивчення еволюції процесу крейзоутворення, а також взаємодії двох механізмів деформації: крейзинга і формування смуг зсуву у разі вихідного і екструдованого ПЛА.

Вихідний ПЛА демонструє досить крихке руйнування з вузькою локалізацією деформації при розтягуванні до границі плинності (рис.3). Видно, що формується один крейз, який перетворюється в тріщину, після чого зразок руйнується. Утворення крейза ще в пружній області (до моменту пластичної течії

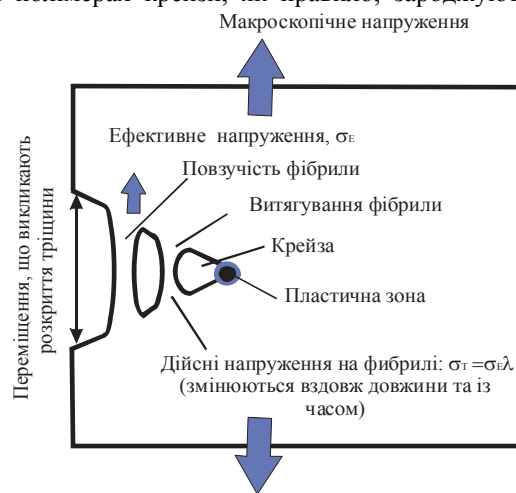


Рис. 2. Схема поширення крейзів та переходу креса-тріщина. Поширення йде зліва направо

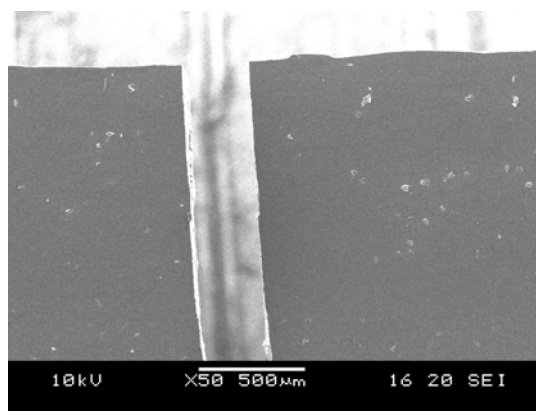
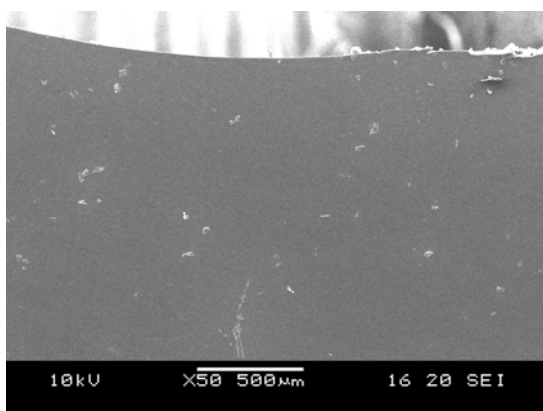


Рис. 3. In-situ SEM спостереження утворення тріщини в ПЛА внаслідок розвитку крейзи, яка знаходиться на краю зразка (в нижній частині лівого зображення)

матеріалу) обумовлено швидким переходом крейза в тріщину. Відомо, що у разі формування невеликої кількості крейзів, фібрили не обумовлюють ефективну здатність полімеру до перенесення навантажень. Зразок руйнується, як тільки фібрили досягають свого критичного подовження, тобто, коли

границя плинності виявляється вища за критичне напруження руйнування фібрил. Той факт, що крейзи у вихідному ПЛА при кімнатній температурі зароджуються до моменту досягнення границі плинності, відзначався раніше Stoclet та ін. [17] і використовувався для пояснення, чому не спостерігається границя плинності.

Механічна поведінка матеріалу змінюється, якщо матеріал піддається механічному омолодженню шляхом екструзії в умовах деформації зсуву і високих температур (вище T_c). Припущення про використання високої (вище T_c) температури при екструзії через філь'єру ґрунтувалось на концепції Крамега, згідно з якою склоподібні полімери потенційно мають два переходи крейзинг-зсув [19]. Оскільки крейзинг пов'язаний з крихким руйнуванням, а зсув – з пластичним руйнуванням, ці переходи були позначені, як переходи від крихкого руйнування до пластичного (КП). Нижній КП-перехід реалізується при низьких температурах/високих швидкостях деформації і супроводжується розривом ланцюгів з подальшою трансформацією крейзів в тріщини. Верхній КП-перехід відбувається при високих температурах/низьких швидкостях деформації і керується процесом розплування ланцюгів. Існування двох КП-переходів і проміжного плато, де домінуючим механізмом деформації є зсув, було експериментально виявлено Donald та ін. [20].

Головна відмінність між нижнім і верхнім КП-переходами полягає в різній реакції макромолекул на створення внутрішньої поверхні за певних умов деформації. У разі нижнього КП-переходу деформація зсуву неможлива, тому що границя плинності при низьких температурах перевищує напруження, при якому ініціюється розвиток крейзів. З іншого боку, відсутність термоактивованої рептації запобігає макромолекули від розплування, отже, внутрішня поверхня створюється тільки шляхом розриву ланцюгів. При верхньому КП-переході, здатність макромолекул до рептації дозволяє створювати внутрішню поверхню. Оскільки розплування вимагає рухливості сегментів молекулярного ланцюга між зачепленнями, верхній КП-перехід реалізовуватиметься при температурах вище T_c .

Характерною особливістю структури ПЛА після екструзії є формування смуг зсуву. Сліди смуг зсуву добре помітні на СЕМ зображеннях поверхні екструдату, як показано на рис.4. Видно, що смуги зсуву рівномірно розподілені по об'єму зразка і орієнтуються переважно під кутами $\pm 30^\circ$ по відношенню до напрямку екструзії.

Мікрофотографії, які представлені на рис. 5, демонструють еволюцію структури екструдованого ПЛА, підданого іспитам на розтягування. Як згадувалося вище, вихідна мікроструктура складається з

Зі збільшенням деформації крейзи стають усе більш чисельними. Вони мають тенденцію з'єднуватися і утворювати широкі деформаційні зони. Крейзи після формування зберігають свою товщину. При подальшій деформації формуються нові крейзи, які розширюють зону локалізації деформації. В результаті більший об'єм полімеру бере участь у деформації.

Смуги зсуву не активні аж до руйнування (до деформації 0,17). Їх ефект полягає в гальмуванні або ініціюванні нових крейзів. Як видно на рис.6, смуги зсуву в основному затуплюють кінці крейзів, змінюють напрям, блокують і гальмують розвиток крейзів, а також сприяють ініціюванню нових крейзів. Смуги зсуву можуть також зупинити поширення крейзів і стабілізувати їх. Крім того, смуги зсуву можуть виступати центрами нуклеації нових крейзів. Присутність смуг зсуву сприяє більш легкому зсуву між крейзами, що може бути відповідальним за спостережувані ефекти пластифікації, а також незначного зменшення ПЛА, як показано на рис. 1. Підвищення жорсткості може бути пов'язане з орієнтацією ПЛА в процесі екструзії. Слід зазначити, що смуги зсуву не зникають і не змінюють напрям орієнтації при тривалій дії (зразки зберігалися більше 5-и місяців) при стандартних температурах і тиску довкілля.

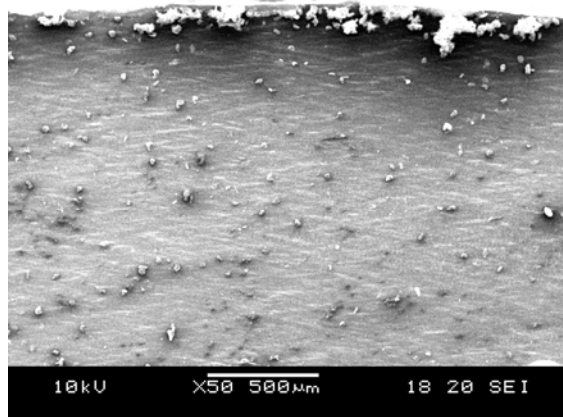


Рис. 4. СЕМ-зображення поверхні екструдованого ПЛА. Напрямок екструзія горизонтальний. Смуги зсуву орієнтуються під кутами $\pm 30^\circ$ по відношенню до напрямку екструзії

Склування екструдованого ПЛА, як і у разі вихідного ПЛА, відбувається при температурі, близькій до 60°C . При цьому, проте, спостерігається різкий сигнал релаксації ентальпії, викликаний орієнтацією і індукованими смугами зсуву. При цьому ПЛА залишається аморфним і не кристалізується після екструзії.

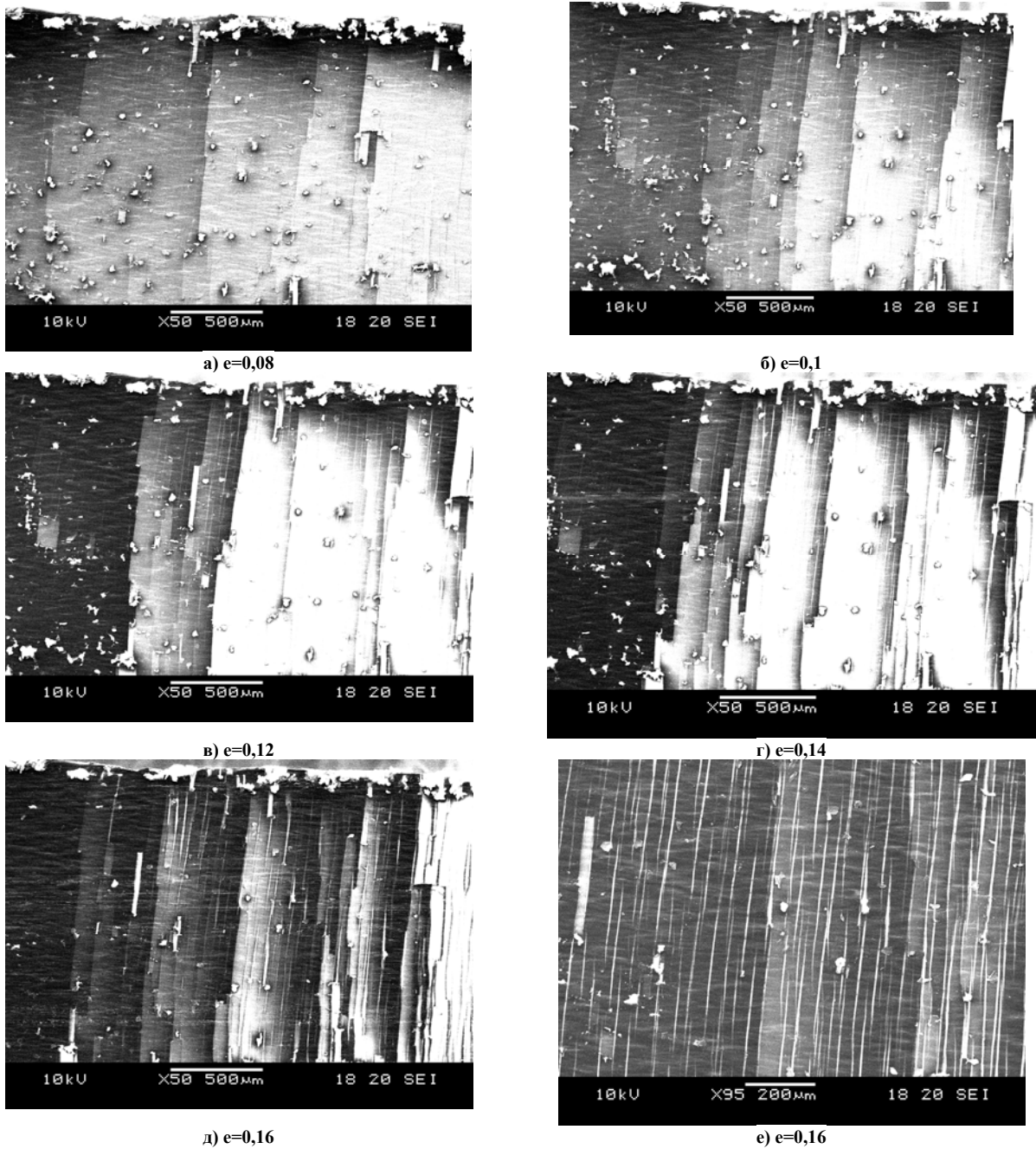


Рис. 5. In-situ СЕМ мікрофотографії структурної еволюції екструдованого PLA під час випробування на розтяг. Відповідні деформації: а) 0,08, б) 0,1, в) 0,12, г) 0,14, д, е) 0,16

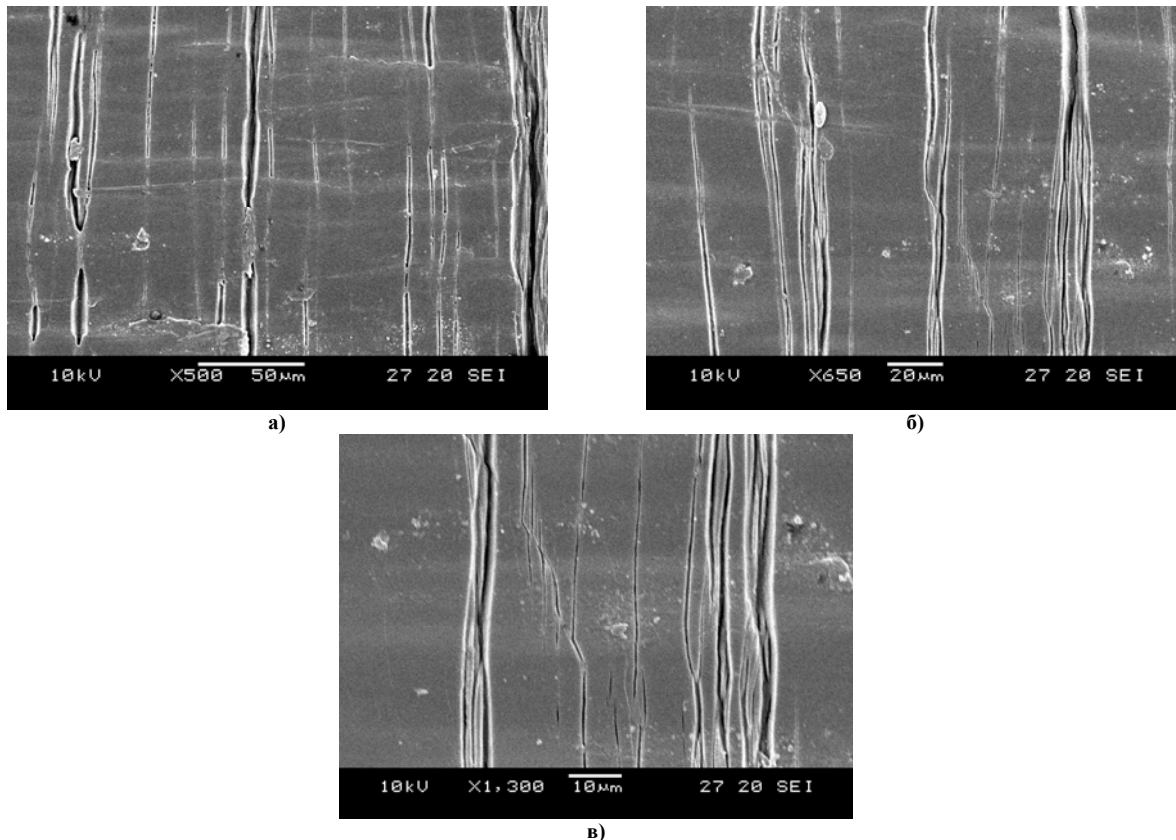


Рис. 6. Приклади, як смуги зсуву гальмують, блокують і змінюють напрям розвитку крейзів в ПЛА екструдатах

Висновки

Таким чином, на прикладі ПЛА показано можливість механічного омолодження полімерних стекол в умовах високих температур і деформації зсуву, коли реалізується верхній КП-перехід. Встановлено, що пластифікація в умовах механічного омолодження пов'язана з формуванням в структурі ПЛА смуг зсуву. Виявлено механізми взаємодії смуг зсуву і крейзів в структурі склоподібного ПЛА в процесі його деформації. Показано, що смуги зсуву обумовлюють нуклеацію великої кількості крейзів, а також сприяють гальмуванню їх подальшого розвитку, шляхом затуплення кінців крейзів, зміни напрямку, блокування і гальмування їх розвитку. Як результат, спостерігається зсувний характер пластичної течії ПЛА (спостерігається формування шийки), деформація при розриві збільшується в 3,3 рази при цьому міцність і жорсткість ПЛА практично не змінюються в порівнянні з вихідним ПЛА.

Подяка (Acknowledgement)

Публікація містить результати досліджень, проведених при грантовій підтримці Державного фонду фундаментальних досліджень за конкурсним проектом Ф71/20997.

Література

1. Lagarón J.M., López-Rubio A., Fabra M.J. Bio-based Packaging. *J Appl Polym Sci* 2015; 133(2): 42971
2. Mukopadhyay S. Biodegradable textile yarns. In: Alagirusamy R, Das A, editors. *Technical textile yarns: industrial and medical applications*. Cambridge: Woodhead Publ Ltd, 2010. p. 534–67.
3. Notta-Cuvier D., Murariu M., Odent J., Delille R., Bouzouita A., Raquez J.M., Lauro F., Dubois P. Tailoring Polylactide Properties for Automotive Applications: Effects of Co-Addition of Halloysite Nanotubes and Selected plasticizer. *Macromol Mater Eng* 2015; 300(7): 684–98.
4. Gupta B., Revagade N., Hilborn J. Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Prog Polym Sci* 2007; 32(4): 455–82.
5. Kulinski Z., Piorkowska E. Crystallization, structure and properties of plasticized poly(L-lactide). *Polymer* 2005; 46(23): 10290–300.
6. Renouf-Glauser A.C., Rose J., Farrar D.F., Cameron R.E. The effect of crystallinity on the deformation mechanism and bulk mechanical properties of PLLA. *Biomaterials* 2005; 26(29): 5771–82.
7. Rahmat M., Ghasemi I., Karrabi M., Azizi H., Zandi M., Riahinezhad M. Silane crosslinking of poly(lactic acid): The effect of simultaneous hydrolytic degradation. *eXPRESS Polym Lett* 2015; 9(12): 1133–41.
8. Yang S., Wu Z., Yang W., Yang M. Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA). *Polym Testing* 2008; 27(8): 957–63.

9. Nouri S., Dubois C., Lafleur P.G. Effect of chemical and physical branching on rheological behavior of polylactide. *J Rheol* 2015; 59(4): 1045–64.
10. Bhardwaj R., Mohanty A.K. Modification of brittle polylactide by novel hyperbranched polymer-based nanostructures. *Biomacromolecules* 2007; 8(8): 2476–84.
11. Rasal R.M., Janorkar A.V., Hir D.E. Poly(lactic acid) modifications. *Prog Polym Sci* 2010; 35(3): 338–56.
12. Petchwattana N., Covavisaruch S., Euapanthasate N. Mechanical and thermal behaviors of the acrylic based core-shell rubber modified poly(lactic acid). *Adv Mater Res* 2011; 306-307: 340-43.
13. Struik L.C.E. On the rejuvenation of physically aged polymers by mechanical deformation. *Polymer* 1997; 38 (16): 4053-57.
14. Van Melick H.G.H, Govaert L.E., Raas B., Nauta W.J., Meijer H.E.H. Kinetics of ageing and embrittlement of mechanically rejuvenated polystyrene. *Polymer* 2003; 44(4): 1171-79.
15. Van Melick H.G.H., Govaert L.E., Meijer H.E.H. Localisation phenomena in glassy polymers: influence of thermal and mechanical history. *Polymer* 2003; 44 (12): 3579-91.
16. Stoclet G., Lefebvre J.M., Séguéla R., Vanmansart C. In-situ SAXS study of the plastic deformation behavior of polylactide upon cold-drawing. *Polymer* 2014; 55(7): 1817-28.
17. Deblieck R.A.C, Van Beek D.J.M, Remerie K., Ward I.M. Failure mechanisms in polyolefines: the role of crazing, shear yielding and the entanglement network. *Polymer* 2011; 52(14): 2979-90.
18. Petchwattana N., Covavisaruch S., Euapanthasate N. Mechanical and thermal behaviors of the acrylic based core-shell rubber modified poly(lactic acid). *Adv Mater Res* 2011; 306-307: 340-43.
19. Kramer E., Berger L. Fundamental processes of craze growth and fracture. *Adv Polym Sci*; 1990:91-2.
20. Donald A.M. The effect of temperature on crazing mechanisms in polystyrene. *J Mater Sci* 1985;20:2630-8.

Рецензія/Peer review : 12.10.2016 р.

Надрукована/Printed : 1.11.2016 р.

Рецензент: д.т.н., проф.. Хорольський В.П.