

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

**FRAKTOGRAFIE POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ
JAKO DŮLEŽITÝ ZDROJ INFORMACÍ
O STRUKTUŘE A MECHANICKÝCH
VLASTNOSTECH**

FRANTIŠEK LEDNICKÝ

UNIVERZITNÍ KNIHOVNA
TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI



3146070698

Soubor prací s komentářem, předkládaný jako habilitační práce podle §72 odst. 3., písm. b
zákona č. 111 z roku 1998.

Liberec, leden 2003

KMT
189 D.

11341 S

Klíčová slova

Polymery, věda o polymerních materiálech, fyzika polymerů, morfologie polymerů, lom polymerních materiálů, lomové plochy, lomové křivky, mikroskopie.

Key words

Polymers, polymer material science, polymer physics, morphology of polymers, fracture of polymeric materials, fracture surfaces, fracture curves, microscopy.

Fractography of polymeric materials as an important source of information on their structure and mechanical properties

OBSAH

	SOUHRN	II
	Poděkování	IV
	Seznam obrázků a tabulek	V
	Seznam symbolů a zkratek	VI
	PŘEDMLUVA	1
1.	ÚVOD	2
1.1.	Proč polymery?	3
1.2.	Proč lomové plochy?	5
1.3.	Cíl práce	5
1.4.	Klasifikace polymerních materiálů	6
2.	JEDNOFÁZOVÉ POLYMERNÍ MATERIÁLY	11
2.1.	Lomové plochy křehkých amorfních polymerů	11
2.2.	Lomové plochy kaučukovitých amorfních polymerů	15
2.3.	Artefakty na lomové ploše	15
3.	VÍCEFÁZOVÉ POLYMERNÍ MATERIÁLY	16
3.1.	Odlišení strukturních útvarů od lomových	16
3.2.	Využití lomových křivek při zviditelnění vad polymerních materiálů	18
3.3.	Odhalení fázové struktury v závislosti na teplotě lomu	19
3.4.	Modifikace lomové plochy pro zviditelnění struktury	21
3.5.	Vliv mezifázové adheze	23
3.5.1.	Polymerní směsi	23
3.5.2.	Plněné polymery	25
3.5.3.	Polymerní kompozity	27
4.	FRAKTOGRAFIE V KONTEXTU MORFOLOGICKÝCH TECHNIK	30
4.1.	Srovnání informací získaných z lomových ploch s ostatními preparačními technikami	30
4.2.	Metodické poznámky k zobrazení lomových ploch	31
5.	ZÁVĚRY	34
6.	REFERENCE	35
6.1.	Reference ze souboru autorových prací o lomových plochách	35
6.2.	Ostatní reference	36
7.	PŘEDKLÁDANÝ SOUBOR PRACÍ	38
7.1.	Seznam prací souboru	38
7.2.	Soubor prací	39

Předložená práce je komentovaným souborem autorových prací, jež se zabývají morfologií lomových ploch a jejím využitím při studiu nadmolekulární struktury a vlastností polymerů. Na podkladě vytvořené klasifikace polymerních systémů podle fázového složení a podle základních mechanických vlastností se podává obraz o možnostech, jaké fraktografické studium polymerů poskytuje.

Klasifikace polymerních systémů podle toho, zda jde o látky jedno- či vícesložkové, a zohlednění počtu fází (jedno- či vícefázové), s přihlédnutím k tomu, jak se jednotlivé složky či fáze chovají při lomovém procesu, umožňuje monitorování materiálů pomocí mikroskopických technik. Přitom je třeba dobře rozlišovat, zda jednotlivé textury na studované lomové ploše jsou odrazem strukturních útvarů původního materiálu, či zda jde o textury vytvořené procesem vzniku a šíření lomové trhliny.

Práce uvádí reprezentativní výsledky pro jednotlivé skupiny materiálů z jednotlivých klasifikačních skupin a implicitně podává návody, jak je třeba nahlížet a posuzovat objekty pozorované na lomových plochách polymerních systémů. Vychází především z předloženého souboru prací, přihlíží také k dalším, tématicky příbuzným pracím autora a cituje další poznatky jiných autorů z vybraného oboru.

Z jednosložkových jednofázových materiálů je největší pozornost věnována křehkým amorfním polymerům. Zde jsou útvary na lomové ploše typickým příkladem artefaktních textur vznikajících v důsledku probíhajícího lomového procesu. Jejich znalost pak pomáhá při interpretaci lomových ploch složitějších systémů, zejména pak při odlišení od struktury původního materiálu. Je také ukázáno, jak lomové útvary přispívají při vyhodnocení strukturních příčin vzniku lomu (slabá místa materiálu).

U vícesložkových systémů je věnována pozornost podmínkám, za kterých lom probíhá (teplota lomu) a rovněž modifikacím lomové plochy pro zvýšení její čitelnosti. Kvalitativně se diskutuje také vliv mezifázové adheze. Diskuse je doplněna i metodickými poznámkami o mikroskopických technikách používaných při hodnocení lomových ploch.

Soubor publikací je tvořen původními odbornými sděleními v časopisech určených vědecké a odborné veřejnosti z oblasti vědy o polymerech z let 1972 až 1991 [1 – 15]. Shrnuté dosavadní poznatky o morfologii lomových ploch křehkých amorfních polymerů [1]

jsou rozvíjeny charakterizováním tenké, interferenční jevy způsobující vrstvy na lomové ploše polymethylmethakrylátu [3]. Pro tuto charakterizaci byla vyvinuta originální metoda měření optické tloušťky klínové tenké vrstvy [2]. Pro tvary lomových křivek, jejichž vznik je charakteristický pro lom křehkých polymerů, byl odvozen matematický popis [4] a pomocí tohoto popisu bylo charakterizováno zrychlení lomové trhliny šířící se přes sekundární lomy [6]. Bylo ukázáno, že formalismus popisu tvaru lomových křivek se hodí i na jiné procesy, např. na růst sférolitů, kde se tímto způsobem dají dobře popsat hranice jejich srůstu [5]. Vlastnosti tenké vrstvy na lomovém povrchu byly dále studovány pomocí jejího odbourávání plasmatickým leptem, kde bylo ukázáno, že rovnoměrný úbytek její tloušťky koresponduje s naměřenými interferenčními efekty [7]. Nově navržená technika přípravy lomových ploch ve stavu, kdy matrice je kaučukovitá [8] se ukázala jako užitečný nástroj pro hodnocení fázové struktury vícefázových systémů. Potvrdilo se to i pro dvoufázové dvousložkové systémy používané při aplikacích jako biomateriály [11].

Fraktografické techniky aplikované na vícefázové systémy jsou náplní druhé části předkládaného souboru prací [8 – 15]. Kromě zmíněné aplikace techniky s měkkou matricí [8, 11] je ukázán také příklad výsledku lomu se sklovitou matricí a nízkou mezifázovou adhezí [9], příklad úpravy lomové plochy rozpuštěním dispergované minoritní složky [10], aplikace na polymerní kompozity [15] a porovnání jiných preparačních technik a možnosti pro morfologická hodnocení s použitím fraktografie [12 – 15].

PODĚKOVÁNÍ

Dovoluji si na tomto místě vyjádřit poděkování všem, kdo jakýmkoliv způsobem přispěli k dokončení této práce. Poděkování patří především doc. Ing. P. Loudovi, CSc., vedoucímu Katedry materiálu Strojní fakulty Technické univerzity v Liberci a ostatním pracovníkům této katedry. Díky náleží rovněž spolupracovníkům z Ústavu makromolekulární chemie Akademie věd České republiky, zvláště z Oddělení polymerních materiálů a z Pracovní skupiny morfologie polymerů. Za trvalé pochopení a vytvoření dobrého zázemí pro práci patří díky mé rodině a především mé ženě Miroslavě.

SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

Obrázky

1. Povrchové a objemové charakteristiky vzorku	3
2. Specifická pevnost a specifický modul polymerních kompozitů	4
3. Příklad závislosti modulu pružnosti na teplotě pro amorfni materiál	9
4. Lomové křivky: schéma vzniku v místě setkání primární a sekundární lomové fronty a lomové křivky na lomové ploše PMMA	13
5. Schéma vzniku lomových křivek	13
6. Překrývání vnitřní struktury (sférolity) a lomových deformačních struktur; lomová plocha polykarbonátu	17
7. Strukturní heterogenity v místech sekundárních center lomu; lomová plocha kopolymeru ABS	19
8. Moduly pružnosti složek vícefázového polymerního systému (schéma). Oblast pro metodu využívající lomu systému s měkkou maticí	20
9. Lomová plocha epoxidu s mletým grafitem, lom při teplotě místnosti	20
10. Lomová plocha EPDM kaučuku s nízkým obsahem anorganického plniva (lom při pokojové teplotě, kdy EPDM je kaučukově elastický)	21
11. PP/mastek/EPDM. Prohlubně vzniklé selektivním rozpuštěním EPDM v n-heptanu	22
12. Relaxace v parách rozpouštědla: lomová plocha ABS	23
13. Lomová plocha systému epoxid (kontinuální fáze) – kapalný kaučuk (dispergovaná fáze). Nízká, střední a vysoká mezifázová adheze	24
14. Lomová plocha recyklované směsi polyolefinů (převážně PE) s PET. Lom při teplotě kapalného dusíku. Nekompatibilizovaný systém s nízkou a kompatibilizovaný systém s vysokou mezifázovou adhezí	25
15. Zvyšování mezifázové adheze vápence k polypropylenové matici smísením s kompatibilizující složkou (kaučukem). Kaučuková složka rozpuštěna v n-heptanu	26
16. Lomové plochy polymerních kompozitů s vláknovým plnivem: PP s krátkým skleněným vláknem a polyamid s uhlíkovým vláknem	28
17. Lomová plocha vzorku polyamidu se zalisovanými dlouhými uhlíkovými vlákny	29
18. Schéma vlivu omezení velikosti deformační oblasti vrubem na uplatnění slabých míst při lomu	30
19. Technika nábrusu: uložení vrstev v epoxy-uhlíkovém kompozitu	31

Tabulky

I. Specifická pevnost a specifický modul klasických konstrukčních materiálů	5
II. Nadmolekulární stavba polymerních materiálů	7
III. Charakter deformačního chování polymerních materiálů	8

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ABS	kopolymer akrylonitrilu, butadienu a styrénu
d [μm]	vzdálenost center primárního a sekundárního lomu
E [GPa]	Youngův modul
EPDM	etylén-propylénový kaučuk
PC	polykarbonát
PE	polyethylen
PET	polyethylentereftalát
PMMA	polymethylmethakrylát
PP	polypropylen
PS	polystyren
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie, rastrovací elektronový mikroskop
SM	světelná mikroskopie (mikroskopie ve viditelném světle), světelný mikroskop
SMFS	Technika přípravy lomové plochy, kdy matrice má nízký modul (je kaučukovitá), zatímco částice jsou tvrdé. (Ze zkratky <i>soft matrix fracture surface</i> .)
t_o [s]	časové zpoždění sekundárního lomu za primárním
T_g [$^{\circ}\text{C}$]	teplota skelného přechodu
$V = v_1/v_2$	poměr rychlostí šíření primární a sekundární lomové fronty
TEM	transmisní (prozařovací) elektronová mikroskopie, transmisní elektronový mikroskop
UTS [MPa]	pevnost v tahu

PŘEDMLUVA

Předkládaná práce je komentářem opatřený soubor prací autora, které se zabývají ve větší či menší míře analýzou či interpretací lomových ploch polymerů. Práce zahrnuté do souboru [1 - 15], jež byly publikovány v letech 1972 – 1991, představují pouze část publikací autora využívajících fraktografický přístup při řešení úloh polymerní morfologie.

Autor se zabýval studiem lomových ploch od svých počátků studia morfologie polymerů (od roku 1968). Kromě dalších autorových prací na toto téma, publikovaných ve vědeckých časopisech, byla fraktografie předmětem či součástí řady původních vědeckých sdělení na konferencích, většinou mezinárodních.

V české vědecké literatuře není fraktografii polymerů věnována žádná souborná práce. Autor si není vědom ani žádné souborné práce ve světové vědecké literatuře, věnované tomuto tématu v celé šíři rozdílných vlastností polymerních systémů. Komentář k souboru se snaží spojit jednotlivé práce tak, aby vzniklo ucelené pojednání o problematice, zahrnující polymery a materiály na bázi polymerů v celé škále jejich možných mechanických vlastností a možných nadmolekulárních struktur.

1. ÚVOD

Praktické použití materiálů je limitováno jejich pevností. Překročením meze pevnosti vlivem přiloženého mechanického napětí dochází k lomu: napětí přenášené zatěžovaným předmětem klesne na nulovou hodnotu, dochází k porušení celistvosti výrobku či vzorku.

Pevnostní charakteristiky jsou vlastnostmi materiálu. Jsou to parametry, jejichž hodnoty souvisejí se strukturou materiálu, jeho chemickým složením a nadatomární či nadmolekulární strukturou.

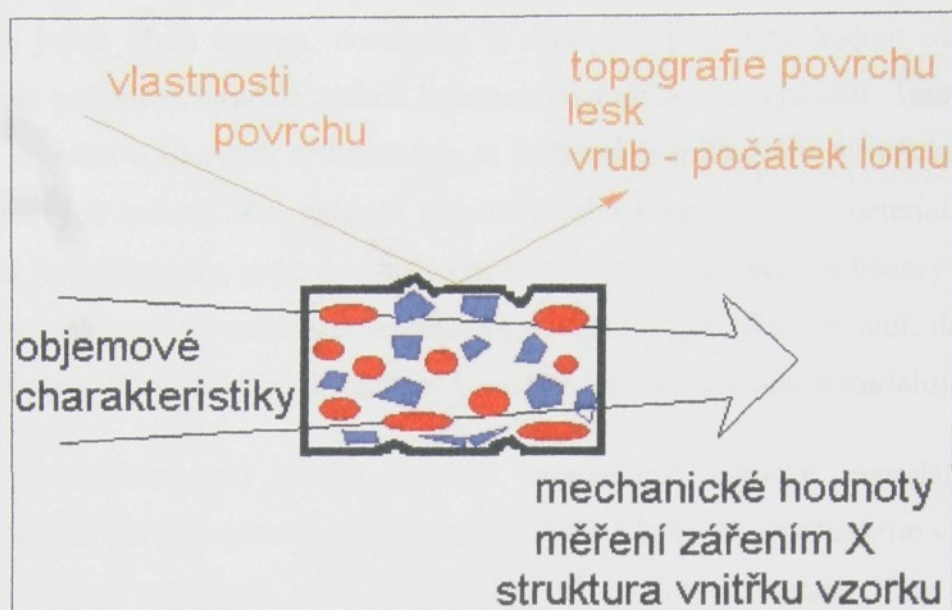
Nadmolekulární stavbou se zabývá morfologie, studiem lomových ploch pak fraktografie. Ze skutečnosti, že k porušení soudržnosti dojde mechanickým působením na materiál o dané nadmolekulární struktuře (morfologii), je zřejmé, že obojí, jak morfologie samotná, tak i deformace strukturních elementů zanechají svoje stopy na vzhledu lomové plochy (morfologii lomové plochy).

Cílem fraktografie, jež se zabývá studiem lomových ploch, je interpretovat útvary na lomové ploše a hledat, jak jejich vznik souvisí s vnitřní strukturou a podmínkami namáhání zkoumaného tělesa. Záměrně vyvolaný lom se používá k odhalení vnitřní struktury materiálu, kdežto nechtěný lom bývá způsoben špatnou volbou materiálu, vadami nebo nevhodně zvolenými provozními podmínkami (konstrukce výrobku, prostředí, teplota, zatížení [16]).

K hodnocení struktury a vlastností se využívá mnoha různých způsobů a technik. Souvislost mezi vnitřní strukturou a vlastnostmi se pak odvozuje ze srovnání výsledků strukturních stanovení se získanými výsledky vypovídajícími o vlastnostech. Je zřejmé, že korelaci je možno odvozovat jen porovnáním srovnatelného: Studujeme-li vlastnosti, závislé převážně nebo výlučně na povrchu vzorku, je správné všimnout si struktury povrchu (obr. 1). Naopak, zajímáme-li se o vlastnosti ovlivňované celým objemem vzorku, je nutné hledat vysvětlení ve struktuře celého objemu vzorku, či alespoň jeho převážné části. Převážná většina aplikací vyžaduje měření charakteristik objemových a proto korelace vnitřní struktury a vlastností má prioritní důležitost.

Fraktografie studuje příčinnou souvislost mezi lomovou plochou (tedy povrchem) a vlastností objemovou – objemovou strukturou a deformací celého vzorku. Rozdíl od předcházející úvahy však spočívá v tom, že vzhled lomového povrchu je při jeho vzniku primárně ovlivňován strukturou a deformací celého vzorku. Nehledáme zde vysvětlení

vlastností, kterými se projevuje vzniklý povrch, ale naopak vzniklý povrch vypovídá o důvodech jeho vzniku.



Obr. 1. Povrchové a objemové charakteristiky vzorku [15].

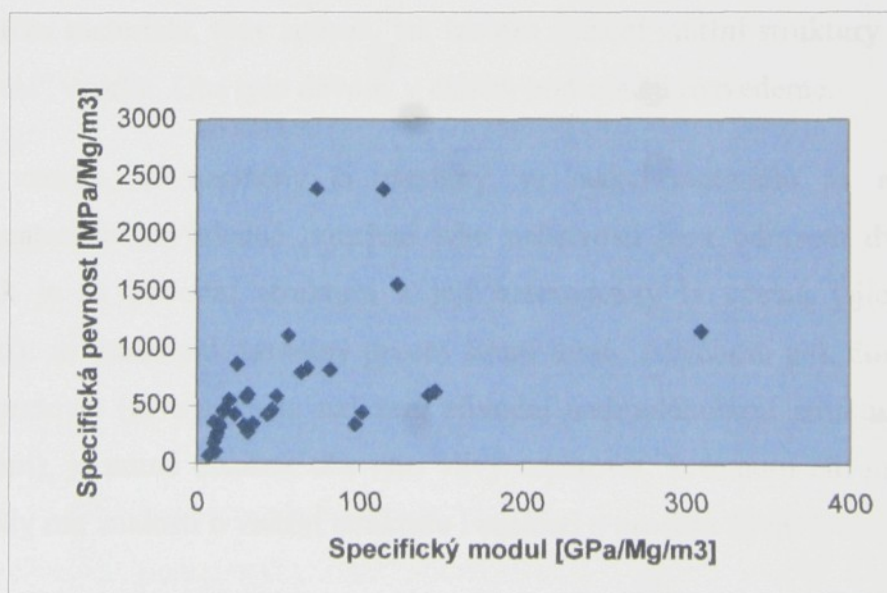
Termín „morfologie“ je známější spíše z jiných vědních oborů: jazykověda jej používá ve smyslu popisu vytváření prvků jazyka, ve vědách o živých organismech (biologické, lékařské vědy) se používá pro popis tvorby organismů nebo jejich částí. V technických vědách popisuje formace objektů nebo systému. Ve vědě o polymerech (*polymer science*) zavedl tento termín počátkem šedesátých let minulého století A. Keller pro vědní disciplínu popisující nadmolekulární strukturu polymerů a její vznik. Termín se velmi rychle ujal a v r. 1971 se konalo první symposium o morfologii polymerů v Praze. „Morfologie“ označuje jak studium oboru (nadmolekulární struktury), tak také nadmolekulární strukturu samotnou. Další termín, označující zmíněné uspořádání, „fázová struktura“, se používá převážně u vícesložkových systémů, zvláště u polymerních směsí. „Morfologie lomových ploch“ označuje tedy vzhled lomové plochy, resp. studium tohoto vzhledu, získaného mikroskopickým zobrazením. (Existují případy, kdy pro studium lomové plochy stačí zobrazení bez použití mikroskopu, to však jsou převážně výjimky.)

1.1. Proč polymery?

Vysvětlení důležitosti polymerů a významu materiálů vytvořených na jejich základě, stejně jako jejich rychlé rozšíření a nesčetné aplikace, je třeba hledat mimo jiné i v druhém

Newtonově zákoně, definujícím sílu, a z něj odvozených relací pro energii a práci spotřebovanou systémem. Jde o přímou úměrnost mezi vynaloženou silou a hmotností tělesa, stejně jako je tomu u spotřebované práce (energie). Výrazným charakteristickým znakem polymerů je jejich nízká hustota, dosahující u některých polymerů hodnot nižších jedné. Nízká hustota polymerů zaručuje nízkou hmotnost materiálového výrobku. Této skutečnosti se využívá zejména u takových aplikací, kde se nevyžadují špičkové mechanické parametry, např. u obalových technik. Pro aplikaci polymerů jako konstrukčních materiálů jsou však důležité také jiné parametry, např. dostatečná pevnost. Oba shora uvedené faktory (hmotnost a pevnost) jsou zahrnuty ve veličinách specifická pevnost a specifický modul, definovaných jako pevnost resp. Youngův modul vztažené k hustotě (dělené hustotou materiálu).

Polymerní kompozity předčí v těchto parametrech klasické materiály. Typické vláknové kompozity s polymerní (epoxidovou) matricí a s běžným uspořádáním vyztužujících vláken mají hustoty v rozmezí 1,343 až 2,09 Mg/m³, moduly v rozmezí 20 až 557 GPa a mezní statickou pevnost v tahu 140 až 2580 MPa. Specifické moduly polymerních kompozitů tak dosahují hodnoty 7 až 309 GPa/Mg/m³ a specifické pevnosti v tahu 70 až 1562 MPa/Mg/m³ (obr. 2), zatímco klasické konstrukční materiály vykazují mnohem nižší hodnoty specifických vlastností (tab. 1).



Obr. 2. Specifická pevnost a specifický modul polymerních kompozitů (převzato z www.bturcic.com/composites.htm).

	hustota	E Youngův modul	UTS pevnost	specifický modul	specifická pevnost
	Mg/m ³	GPa	MPa	GPa/(Mg/m ³)	MPa/(Mg/m ³)
nízkolegovaná ocel	7,85	206	880	26,24	112,10
Al slitina 2024-T3	2,8	72	345	25,71	123,21
Ti slitina Ti6Al4V	4,49	121,5	845	27,06	188,20
Mg slitina AZ91D	1,8	45	234	25	130
Be (HIP)	1,89	305	517	161,38	273,54
vodovzdorná překližka	0,6	7	40	11,67	66,67
smrkové dřevo	0,45	10	80	22,22	177,78

Tab. I. Specifická pevnost a specifický modul klasických konstrukčních materiálů (převzato z www.bturcic.com/composites.htm).

1.2. Proč lomové plochy?

Existují dva základní důvody pro důležitost studia lomových ploch. První plyne převážně z té skutečnosti, že při porušení materiálu (nechtěném, při jeho selhání) lomová plocha vzniká a jako taková velmi často svědčí o příčinách materiálového selhání. Druhým důvodem je skutečnost, že příprava lomové plochy je jednou z cest, kterou lze nahlédnout do struktury vnitřku materiálu, tedy způsob, jak lze pro zjištění vnitřní struktury odhalit vnitřek, jakési „otevření“ vzorku. Oba tyto důvody v dalším podrobněji rozvedeme.

Lom vzorku, ať nechtěný či záměrný, je reakcí materiálu na mezní zatížení. Deformace materiálu a výsledné porušení jeho celistvosti jsou odrazem dvou základních vlivů. Jednak je to původní struktura a její heterogenity (i včetně jejích nežádoucích nedokonalostí), za druhé pak samotný proces šíření lomu. Abychom pak dokázali lomovou plochu interpretovat (ať z pohledu nalezení původní nadmolekulární struktury či sledování procesu lámání), je nutné dokázat oba tyto vlivy separovat. K tomuto cíli pak potřebujeme znát obojí, tedy mít znalosti o vnitřní struktuře i znalosti o procesu šíření lomu.

1.3. Cíl práce

Cílem této studie je ukázat, jak je možno na základě dosavadních poznatků získat maximum informací z lomových ploch polymerních materiálů. Získané informace je třeba třídit na ty, které se týkají nadmolekulární stavby materiálu (morfologie) a ty, které vypovídají

o lomovém procesu, jeho průběhu a ovlivnění strukturou materiálu, ať už toto ovlivnění vzniklo žádanou změnou struktury, nebo bylo vyvoláno nežádoucím způsobem, např. nečistotami nebo vměstky, nebo třeba nevhodnými podmínkami zpracování materiálu.

Základním materiálem pro tuto studii je soubor prací publikovaných autorem v odborných časopisech [1 - 15], ostatní původní publikované a nepublikované výsledky a zkušenosti získané z autorovy praxe v oboru polymerní morfologie za dobu třiceti čtyř let. V citacích pramenů jsou práce z předkládaného souboru vytištěny tučně.

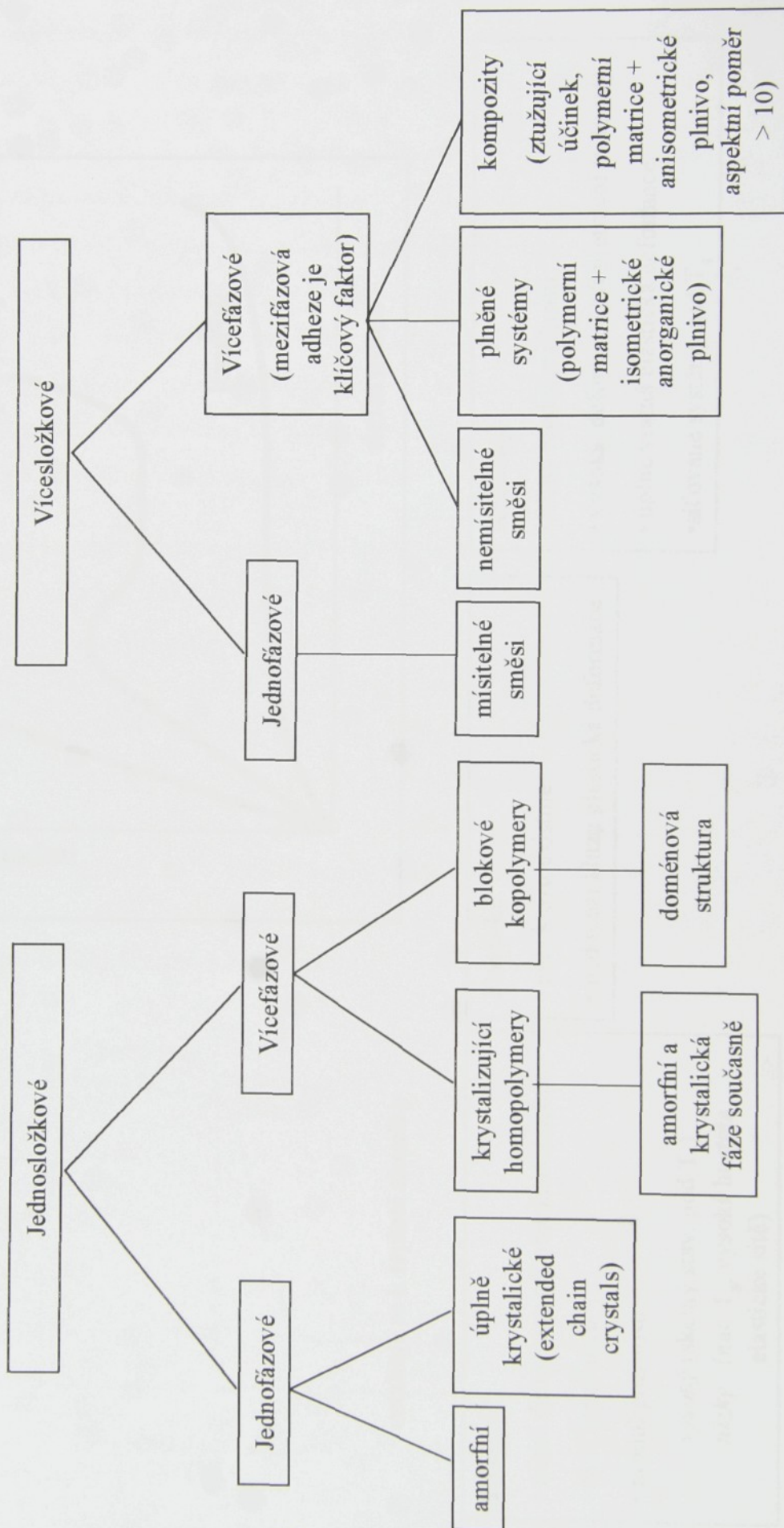
1.4. Klasifikace polymerních materiálů

Pro potřeby této studie je výhodné rozdělit polymerní systémy podle dvou hledisek, tak jak se uplatňují při vzniku lomové plochy: podle nadmolekulárního uspořádání a podle deformačního chování.

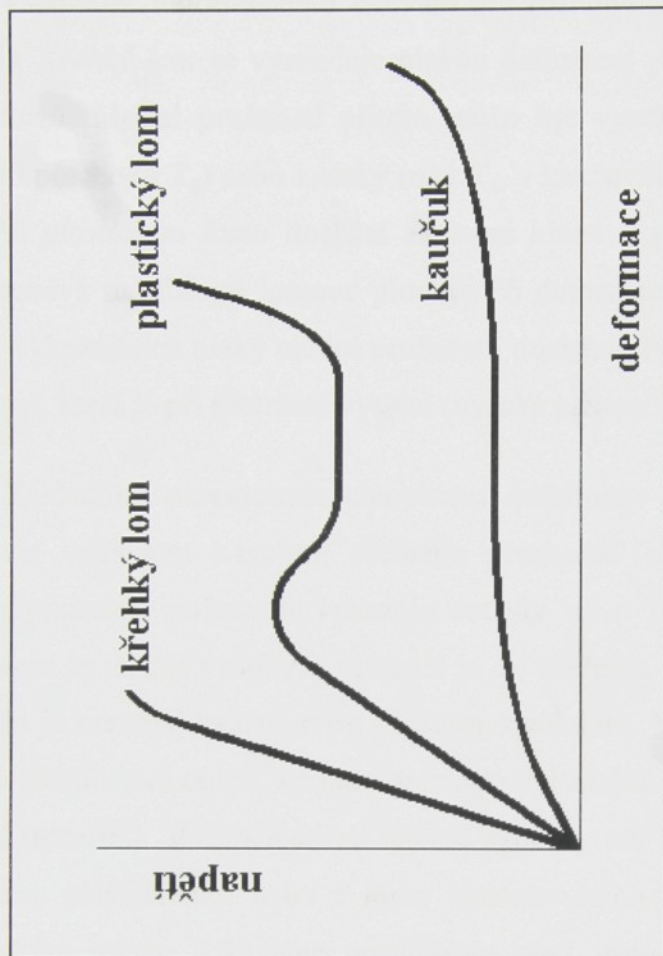
Komplikovanost vlivu nadmolekulární struktury na morfologii lomové plochy (Tab. 2) je možno nejlépe ukázat na příkladu *jednosložkových systémů*. Materiál obsahující polymerní řetězce jednoho typu se může podle povahy řetězce chovat jako jednofázový nebo vícefázový. Striktně jednofázové jsou amorfni homopolymery. K nim je možno přiřadit i krystalické materiály se stoprocentní krystalinitou, tedy takové, jejichž celé řetězce jsou uloženy do krystalografické mřížky. Tento druhý případ je však velmi vzácný, jde totiž o materiály krystalizované speciálně při vysokých tlacích, které dosud nenalezly komerční uplatnění. Při obvyklé krystalizaci z taveniny vytvářejí jednosložkové krystalizovatelné materiály takovou strukturu, která obsahuje krystality, kde části řetězce jsou uloženy do krystalografické mřížky. Krystality jsou obklopeny řetězcí v amorfním uspořádání, přičemž objemový podíl obou fází (krystalické a amorfni) bývá velmi srovnatelný. Je-li polymerní řetězec tvořen heterogenními bloky (blokové kopolymery, roubované kopolymery), dochází ke vzniku doménové struktury, nezávisle na schopnosti nebo neschopnosti jednotlivých bloků krystalizovat.

Každá ze složek *vícesložkového materiálu* přináší do systému svoji vlastní skladbu. Mísitelnost některých polymerních směsí znamená zjednodušení, ovšem tato mísitelnost je spíše výjimečná a takto vzniklé jednofázové vícesložkové směsi většinou nemají významnější komerční uplatnění. Už částečná mísitelnost (mísitelnost v určitém koncentračním rozmezí, obvykle úzkém) bývá doprovázena výraznou fázovou strukturou, tedy vznikem více fází v jednom systému. Nemísitelné polymerní směsi, plněné či vyztužené systémy vynikají

Tab. 2. Nadmolekulární stavba polymerních materiálů



Tab. 3. Charakter deformačního chování polymerů



vztahuje se k teplotě zkoušky

Křehké

- nízká deformace při přetržení (tažnost)
- není mez kluzu
- modul pružnosti:

vysoký (skelný stav, pod T_g)

nízký (nad T_g , vysoká hustota elastické sítě)

Plastické

- mez kluzu existuje
- nad mezí kluzu plastická deformace

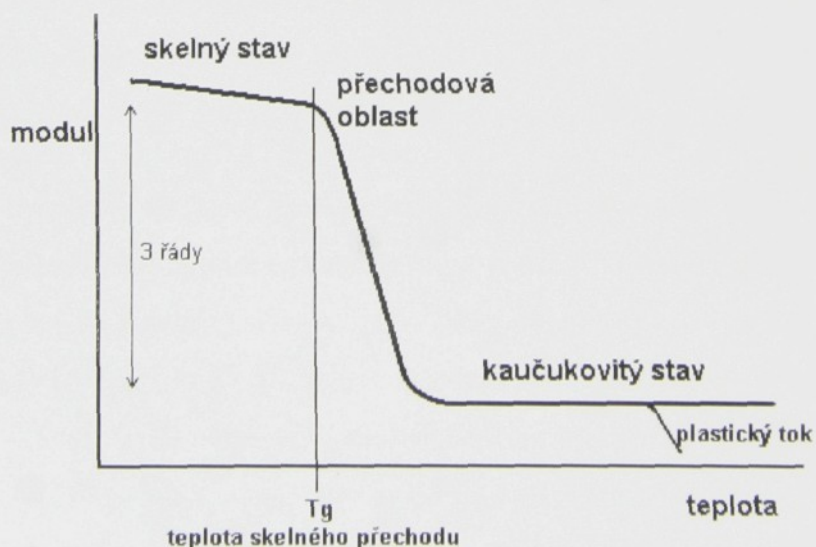
Kaučuky

- nízký modul pružnosti
- vysoká deformace při přetržení (tažnost)
- úplně vratná elastická deformace
- síťované systémy nad T_g

složitostí struktury a výrazným vlivem podmínek přípravy a modifikace, což platí zejména u polymerních kompozitů.

Charakter deformačního chování má rozhodující vliv na morfologii lomové plochy (Tab. 3). *Křehký lom* se vyznačuje nízkou deformací při přetržení (tažnost) a nepřítomností meze kluzu. Modul pružnosti přitom může být vysoký (ve skelném stavu, pod teplotou skelného přechodu T_g) nebo i nízký (nad T_g , v kaučovitém stavu, při vysoké hustotě elastické sítě). Při *plastickém lomu* dochází za meze kluzu k plastické deformaci, která významně poznamenává morfologii lomové plochy. Při deformaci *kaučuků*, řídce síťovaných systémů nad T_g , vykazujících nízký modul pružnosti, dochází před přetržením k úplně vratné elastické deformaci, která je při přetržení vysoká (vysoká tažnost).

Základním parametrem charakteru deformace je teplota zkoušky, kterou je třeba posuzovat vzhledem k teplotě skelného přechodu (obr. 3). Obecný charakter závislosti modulu pružnosti polymeru vykazuje rozdíly až o tři řády. Při teplotách pod skelným přechodem je modul vysoký a materiál je ve skelném stavu, vysoko nad teplotou skelného přechodu je materiál kaučukovitý s nízkým modulem. Mezi těmito dvěma krajními oblastmi existuje přechodová oblast, ve které se vlastnosti spojitě mění (na obr. 3 je obecný příklad pro amorfni materiál). V závislosti na teplotě zkoušky tak může dojít u téhož materiálu k lomu křehkému, plastickému, nebo i lomu kaučukovitěho materiálu případně lomu spojeného s plastickým tokem. Ukážeme později, že není vždy nejvýhodnější pro odhalení vnitřní struktury, když volíme křehký lom ve skelném stavu.



Obr. 3. Příklad závislosti modulu pružnosti na teplotě pro amorfni materiál.

Charakter namáhání materiálu rovněž poznamenává texturu lomové plochy charakteristickým způsobem. Například únavová zkouška s periodickým zatěžováním způsobí charakteristické pruhy označující postup lomové trhliny. V této studii budeme vždy předpokládat jednoduchou geometrii namáhání jednoduchého, neperiodického tahového experimentu.

3. JEDNOFÁZOVÉ POLYMERNÍ MATERIÁLY

Amorfní materiály definitoricky nevykazují žádnou uspořádanost vnitřní struktury. Je tedy zřejmé, že při lomu nedochází k ovlivnění morfologie lomové plochy vnitřní strukturou. Amorfní polymery jsou tedy typickým příkladem, kdy textury lomové plochy závisejí pouze na způsobu lomu a jeho šíření. Takové útvary, které nacházíme na lomových plochách amorfních polymerů, je třeba eliminovat při hodnocení vnitřní struktury z lomových ploch.

S hlediska lomového chování a následné morfologie lomové plochy není pozorovatelný rozdíl mezi jednosložkovým, jednofázovým amorfním polymerem a vícesložkovou, jednofázovou mísitelnou směsí, která vykazuje amorfní strukturu.

Úplně krystalické materiály, tedy takové, které neobsahují amorfní složku, nenalezly praktického uplatnění. V minulosti byly studovány spíše teoreticky s hlediska chování makromolekulárních řetězců, než jako možnost, jak získat materiál se stoprocentní krystalinitou či jak odstranit přítomnost amorfní fáze v polymerním materiálu (srov. např. [17,18]). Přísně vzato, výsledné materiály s napřímenými krystaly se nechovají jako jednofázové, jejich lomové plochy odhalují strukturu rozlomených individuálních monokrystalů. Těmito materiály se zde nebudeme zabývat.

2.1. Lomové plochy křehkých amorfních polymerů

Charakteristickým útvarem na lomových plochách polymerů byla v minulosti věnována velká pozornost, zvláště pak v padesátých až sedmdesátých letech minulého století, kdy docházelo k prudkému rozšíření polymerních aplikací a také rozvoji mikroskopických technik. Rozsáhlé přehledy [1, 19] poskytují bohatou zásobu referencí.

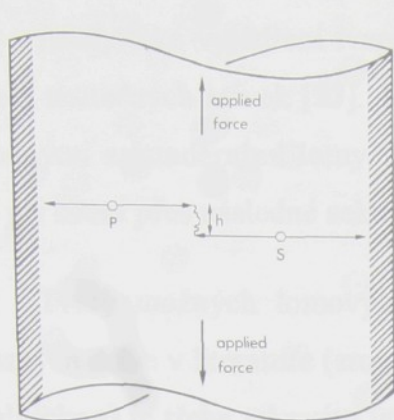
Celkový charakter vzhledu lomové plochy je v zásadě stejný pro všechny lomové plochy: začátek lomu v oblasti jeho pomalého lomu je hladší, hrubost postupně roste zároveň s rychlostí šíření lomové trhliny (srov. [1]). Mikromechanismus vzniku lomové trhliny předpokládá lokální plastickou deformaci řetězců za současného vysokého lokálního adiabatického přehřátí v místě orientace a následné trhání řetězců. Adiabatické přehřátí v malé oblasti plastické deformace je značné, byly naměřeny hodnoty až stovek Kelvinových stupňů [20]. (Amorfizace krystalického materiálu jako důsledek tání pod vlivem přiloženého mechanického napětí a šířící se trhliny byla prokázána i u anorganických krystalů NiTi [21].) Jedním z důsledků je vznik tenké vrstvy na lomové ploše, která vykazuje interferenční barvy

při pozorování mikroskopem ve viditelném světle. Tato vrstva vzniká už před vznikem vlastní lomové trhliny, jež později tuto vrstvu rozdělí. Efekt je v anglosaské odborné literatuře nazýván *crazing*, v češtině byl původně nazýván *stříbření* (podle stříbritého charakteru pozorovaných vrstviček v průhledných polymerech), později také obecně *přetváření* a *přetvořená vrstva* [1], ještě později *pukání* a *pukliny* [1,22]. Název se dosud neustálil a v české literatuře můžeme najít i termín *krejzing*.

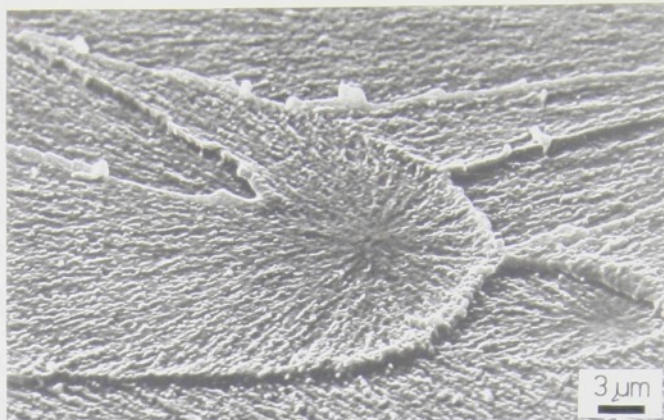
Tloušťku přetvořené vrstvy na lomové ploše je obtížné změřit. Měření pomocí interferenčních efektů je spolehlivé pouze tehdy, známe-li u interferenční čáry řád interference. Jeho stanovení není triviální, neznáme-li nulový řád. Autor vypracoval metodiku jeho stanovení pro takové případy [2] a úspěšně ji aplikoval na měření profilu optické tloušťky vrstvy na lomové ploše polymethylmethakrylátu (PMMA) [3]. Avšak i tehdy, je-li známa optická tloušťka D této vrstvy, potřebujeme znát její index lomu n , abychom mohli určit skutečnou, geometrickou tloušťku d (optická tloušťka D je definována vztahem $D = n \cdot d$). Skutečnou geometrickou tloušťku vrstvy v místě, kde byla změřena optická tloušťka, se podařilo určit pomocí transmisní elektronové mikroskopie [3]. Na základě těchto měření bylo potvrzeno, že index lomu vrstvy na lomové ploše je stejný jako index lomu vrstvy před jejím rozlomením a bylo možno navrhnout mechanismus roztržení vrstvy při šíření lomu [3]. Tloušťka vrstvy není stejná u různých polymerů, u PMMA bývá kolem $1\ \mu\text{m} - 2\ \mu\text{m}$, u polystyrénu (PS) je tlustší (do $10\ \mu\text{m}$).

Charakteristickým rysem křehkých lomů amorfních polymerů ve skelném stavu (typickými představiteli jsou PMMA a PS) je vznik sekundárních lomů. Jejich atributem je vznik nové (sekundární) lomové fronty, která se šíří současně s frontou předcházející (primární), poté co vznikne před jejím čelem (srov. [1,4]). Sekundární fronta se šíří v rovině kolmé na směr působící síly a to všemi směry, tedy i naproti hlavní trhlíně. Protože tato sekundární lomová fronta vzniká většinou v jiné úrovni (obr. 4a), dochází v místě střetu lomových front k vytvoření schodu nebo zlomu. Tento schod je pak pozorovatelný jako lomová křivka (obr. 4b).

Lomové křivky mohou mít různý tvar, nejčastěji jsou to kuželosečky. Byly však nalezeny i jiné tvary. Obecná rovnice tvaru lomových křivek, odvozená autorem [4], vychází ze tří parametrů, určujících její tvary: vzdálenost d center primárního a sekundárního lomu (P a S na obr. 4a), časové zpoždění t_0 sekundárního lomu za primárním a poměr $V = v_1/v_2$ rychlostí šíření primární a sekundární lomové fronty. Rovnice má v polárních souřadnicích



a



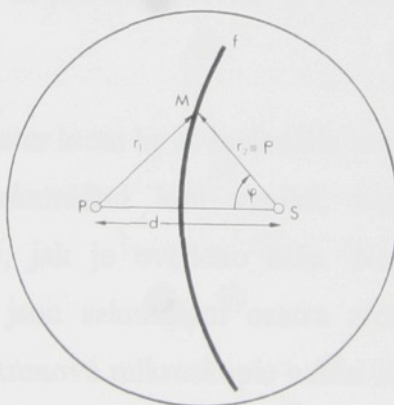
b

Obr. 4. Lomové křivky: a - schéma vzniku v místě setkání primární (P) a sekundární (S) lomové fronty [4]; b- lomové křivky na lomové ploše PMMA (SEM).

(srov. obr. 5) a po zavedení aktivační vzdálenosti $a = d - v_I t_o$ tvar

$$\rho^2(1 - V^2)/d - 2\rho[V(1 - (a/d)) + \cos \phi] + a[2 - (a/d)] = 0. \quad (1)$$

Skutečně nalezené tvary lomových křivek souhlasí ve většině případů velmi dobře s vypočtenými (3, srov. 1), což svědčí o tom, že předpoklady, za kterých byla rovnice odvozena, velmi dobře souhlasí se skutečností. Nalezený nesouhlas (kapkovité tvary na obr. 5b v práci [4] mohl být vysvětlen až mnohem později [5], poté, když stejný formalismus byl autorem aplikován na růst polymerních sférolitů [23] a doplněn o jiný mechanismus - odstínění nově vzniklým útvarem a novým zakřivením šířící se růstové fronty [24].



Obr. 5. Schéma vzniku lomových křivek [4]: vzdálenost d center primárního a sekundárního lomu, r_1 je vzdálenost, do které se rozšířila primární lomová fronta, r_2 je vzdálenost, do které se rozšířila sekundární lomová fronta, ρ a ϕ jsou polární souřadnice bodu M lomové křivky f .

Analytické vyjádření tvaru lomové křivky umožňuje nalézt jejich parametry pomocí regrese skutečných křivek [23]. Takto je možné vypočítat urychlení šíření magistralní trhliny následnými sekundárními lomy. Bylo ukázáno [6], že kromě urychlení lomové fronty může dojít při šíření přes následné sekundární lomy i k jejímu zpomalení.

Tvary možných lomových křivek, jak byly odvozeny [4], vysvětlují řadu útvarů popsanych dříve v literatuře (srov. [1]). U materiálů s vlastní nadmolekulární strukturou (např. sférolitickou) je třeba takovéto útvary při interpretaci struktury eliminovat. Při výběru místa snímkování na lomové ploše je výhodné zobrazovat oblast, kde se lomové křivky nevyskytují.

Přetvořená vrstva na lomové ploše je vlastně artefaktem vzniklým při lomovém procesu. Aby bylo možno činit závěry o struktuře, je třeba nějakým citlivým způsobem tuto vrstvu odstranit. Nabízejí se leptací techniky, tedy lept chemický nebo v elektrickém výboji. Pro leptací techniky je charakteristické uvolnění molekulárních pohybů na povrchu vzorku s následnou chemickou reakcí (rušení chemických vazeb a vytváření nových). Chemický lept spočívá v interakci kapalného média s pevným povrchem. Reakce je pro každý materiál specifická a u tohoto způsobu zůstává vždy nejistota, do jaké hloubky dochází k uvolnění molekulárních pohybů: předchází-li botnací fronta chemické reakci příliš do hloubky, mohou opět vznikat artefaktní struktury. V tomto směru jsou chemické lepty obecně nespolehlivé. Pro odstranění orientované povrchové vrstvy na lomové ploše se ukázalo úspěšným použít lept ve vysokofrekvenčním výboji [7]. Tloušťka přetvořené vrstvy byla měřena interferometricky a ukázalo se, že její odbourávání je přísně lineární v závislosti na čase při daném výkonu zařízení.

Povaha sekundárních center lomu by si zasloužila samostatného, podrobnějšího studia. „Slabé místo“, ve kterém sekundární lom vzniká, nemusí být jenom heterogenitou mikroskopicky pozorovatelnou, jak je uvedeno níže. Například u čistého PMMA, kde počátkem sekundárních lomů jsou sekundární centra zřetelně pozorovatelná i světelnou mikroskopií, nedokáže ani elektronová mikroskopie nalézt heterogenity typu cizích vměstků, nečistot nebo fázových heterogenit [3]. Zdá se, že v takových případech mají na lomové chování vliv heterogenity způsobené fluktuací molekulárních parametrů samotných řetězců jednofázového systému. O mikroskopicky pozorovaných heterogenitách v centrech sekundárních lomů bude pojednáno níže.

2.2. Lomové plochy kaučukovitých amorfních polymerů

Amorfní polymery, které se nacházejí ve stavu kaučukové elasticity, vykazují hladké lomové plochy bez výraznější struktury [8]. Kromě toho, že v tomto stavu teplota experimentu dostatečně převyšuje T_g , je další podmínkou nízká hustota síťování polymeru nebo jeho dostatečně vysoká molární hmotnost (délka řetězce). Takovéto lomové plochy nejsou zajímavé, ale tohoto faktu je možno využít u systémů vícefázových, jak o tom bude pojednáno níže.

Amorfní polymery, nacházející se vysoko nad T_g , mohou rovněž vykazovat křehký charakter, tj. lom s nízkou deformací při přetržení. Zde je podmínkou vysoká hustota sítě, nedovolující velkou elastickou deformaci. Příkladem může být síťovaný silikonový kaučuk. Lom neprobíhá v jedné rovině, ale od vrubu dochází k lokálnímu šíření lomu pod šikmým úhlem, takže lomová plocha je zprohýbaná a zvlněná. Přechod mezi jednotlivými úrovněmi na lomové ploše není zlomový jako u lomových ploch vznikajících ve skelném stavu, ale spíše povlovný. V malých úsecích se dá tato plocha považovat za hladkou. Také v tomto případě je možno lomů nad T_g využít při studiu nadmolekulární struktury vícefázových systémů.

2.3. Artefakty na lomové ploše

V oboru morfologie polymerů je zvykem striktně rozdělovat pozorované textury na útvary reprezentující strukturu a artefakty. Artefakty jsou takové útvary, které nemůžeme interpretovat jako součásti nadmolekulární struktury, ale jsou to útvary, které jsou výsledkem preparačního postupu nebo jiných efektů, jež se zobrazí na preparátu. I když odhlédneme od artefaktů vzniklých přípravou mikroskopického preparátu, útvary, které pozorujeme na lomové ploše, jsou výsledkem lomové deformace vzorku. Ve většině pozorovaných případů není lomová deformace čistě křehká, obvykle dojde k plastickému přetvoření alespoň některých částí vzorku. Spolu s ovlivněním geometrií napjatosti a následným šířením lomové trhliny (lomových trhlin) se tak vytvářejí lomové útvary i u amorfních jednofázových materiálů. Byla popsána řada nejružnějších typů takových lomových útvarů a lomové křivky patří mezi ně [1]. Interpretuje se tak vznik jemných kopečků, hřebenů, vyštípnutých vláken u křehkých lomů, útvarů vzniklých nerovnoměrným šířením lomové trhliny (*stick-slip behaviour*) či větvením lomové trhliny, prýmků, péra, řeky (*river lines*), kosočtvercové vzory (srov. [1]) a jiné.

3. VÍCEFÁZOVÉ POLYMERNÍ MATERIÁLY

3.1. Odlišení strukturních útvarů od lomových

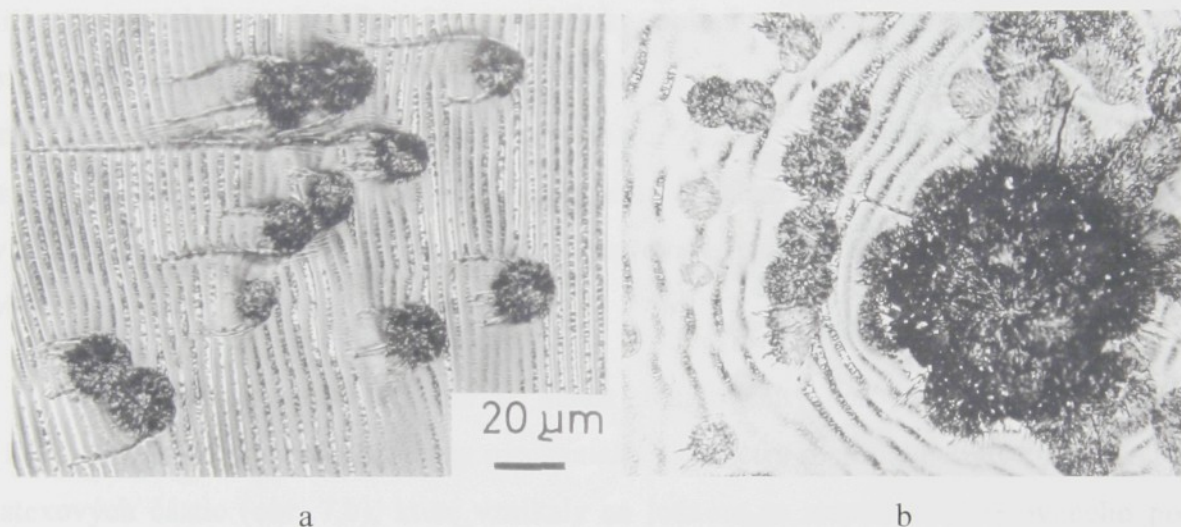
Obecně je možno formulovat pravidlo, že lomová plocha vhodná pro interpretaci vnitřní struktury se získá tehdy, probíhá-li lom při takových podmínkách, kdy se mechanické parametry jednotlivých složek co nejvíce liší [15]. Neexistuje však obecné pravidlo, které by napomáhalo správné interpretaci útvarů pozorovaných na lomové ploše. Zde je potřeba odkázat jednak na zkušenosti s polymerními materiály (porovnání efektů pozorovaných u různých polymerů), jednak také na získání dalších informací o studovaném materiálu. Kromě chemického složení materiálu, které už samo hodně napoví, je velmi výhodné znát jeho způsob výroby, postup úprav, dodatečného zpracování, vystavení vnějším vlivům (teplota, agresivní okolní prostředí), výsledky jiných zkoušek (mechanických, tepelných, spektrálních, rentgenografických, optických) a v neposlední řadě optický vzhled vzorku. Teprve srovnáním nejrozličnějších informací je možno dojít k nejpravděpodobnější interpretaci vnitřní struktury.

Příkladem publikovaného hrubého omylu interpretace, který vyplynul jako důsledek zanedbání nejjednoduššího srovnání vlastností materiálů, je chybná interpretace lomových křivek u PMMA. U materiálu, který se používal jako skla pro letecké kabiny (požadavek dokonalé průhlednosti) bylo na základě morfologie lomové plochy (pozorovány lomové křivky) konstatováno, že jde o materiál krystalický, složený z poměrně velkých sférolitů (krystalické sférolitické materiály jsou v tlustší vrstvě pouze průsvitné ale neprůhledné). Autor si rovněž neuvědomil, že běžný PMMA je ataktický, neschopný krystalizace.

Záměna pouhých lomových křivek za sférolity nemusí být chybou příliš vzdálenou od reality. Ukázali jsme [5], že tvary lomových křivek i tvary hranic sférolitů vznikají stejným formalismem, pro který platí rovnice (1). Při absenci nezávislých dalších informací lze pak interpretaci výrazně zkreslit.

Jednoduchým příkladem, kdy na lomové ploše se vyskytují jak lomové, tak i strukturní útvary, je částečně zkrystalovaný polykarbonát (PC, obr. 6, [13,14]). Kruhové (kulové) útvary na obr. 6 jsou individuální sférolity, vyrostlé při pomalé krystalizaci v místech, kde se vytvořily krystalizační zárodky. Tyto útvary tedy odpovídají skutečným strukturním útvarům. Většina objemu materiálu zůstala nezkrystalována (amorfni). Rovnoběžné čáry na lomové

ploše (obr. 6) jsou stopy po nerovnoměrném šíření lomové trhliny (stick-slip behaviour – při pomalejším šíření dochází k plastické deformaci, při které se zároveň akumuluje deformační energie a poté se opět lom šíří rychleji; celý proces se periodicky opakuje). Na obr. 6a převažuje řízení rychlosti šíření trhliny od trhliny magistrální (primární), zatímco na obr. 6b je tento proces výsledkem šíření sekundární trhliny ze shluku sférolitů. Dalšími lomovými útvary (křivkami) jsou čáry vycházející z míst sférolitů, nejčastěji z jejich krajů. Tyto lomové křivky odpovídají střetům lomových front vznikajících od sférolitů s primární lomovou trhlinou. Je to případ křivky vznikající tehdy, když sekundární lom začíná právě v místě, kam se rozšířila primární trhlina a sekundární trhlina má stejnou rychlost šíření [4].



Obr. 6. Překrývání vnitřní struktury (sférolity) a lomových deformačních struktur (systém čar kolmých na směr šíření lomu a čáry podél šíření lomu). Polykarbonát temperovaný 6 dnů při teplotě 190 °C; reflexní mikroskopie ve viditelném světle. Obr. 6a je převzat ze [14], obr. 6b z [15].

Materiál ukázaný na obr. 6 je zároveň typickým příkladem jednosložkového vícefázového materiálu. Mechanické vlastnosti obou přítomných fází (semikrystalické a amorfni) jsou natolik různé, že rozložení fází (fázová struktura) je z lomové plochy dobře patrné. Proběhla-li však krystalizace v celém objemu vzorku, je situace komplikovanější. Lomová trhlina může potom podle typu polymeru a krystalizace probíhat buď po hranicích sférolitů nebo napříč sférolity a interpretace obrazu lomové plochy může být podstatně složitější. Obvykle pak můžeme nalézt strukturu, které dominují hranice sférolitů. Jemnější struktura semikrystalického uspořádání (krystalické lamely s amorfními mezivrstvami) nelze vidět přímo, ale je nutná dodatečná úprava preparátu, např. leptání.

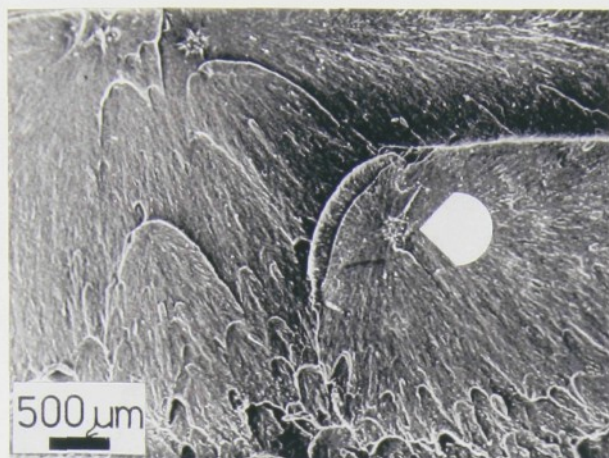
3.2. Využití lomových křivek při zviditelnění vad polymerních materiálů

Jednofázový materiál obsahující nežádoucí heterogenity (cizí částice, vměstky, nečistoty) můžeme považovat za vícefázový materiál s velmi malou koncentrací dispergované fáze. Takovéto heterogenity negativně ovlivňují mechanické chování, bývají rozloženy velmi nepravidelně a vzhledem k jejich nízké koncentraci je velmi obtížné je v materiálu identifikovat.

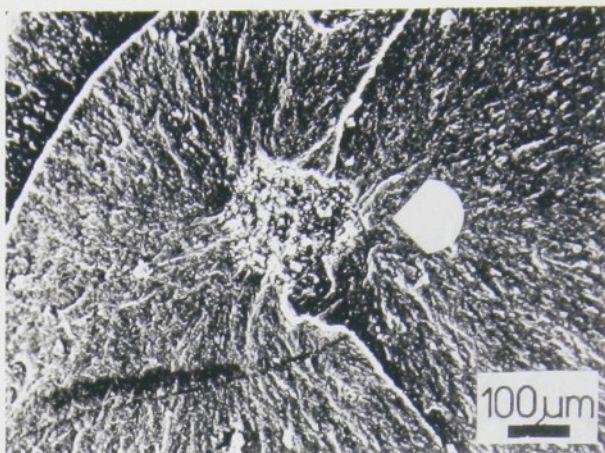
Nalezení příčin porušení je častá a důležitá úloha při studiu vnitřní struktury materiálů. Slabá místa či vnitřní vady materiálu se stávají sekundárními lomovými centry, ze kterých se šíří samostatné lomové trhliny. Lomové křivky, pokud vznikají, jsou pak vítaným vodítkem při lokalizaci vad. V místech sekundárních lomových center můžeme tedy hledat ty vady, které jsou příčinami snadného porušení materiálu. Zvláště u kombinovaných, vícesložkových materiálů, kdy nelze dobře zaručit homogenitu v celém objemu, je snadné heterogenity v sekundárních centrech lomu objevit. Rastrovací elektronová mikroskopie je k tomu vhodným nástrojem.

Tímto postupem se podařilo nalézt heterogenity ve struktuře polymerů ABS [12,13,25], které výrazně snižovaly mechanické parametry materiálu. Byly to jednak shluky latexových částic (obr. 7,b), které vznikaly na jednom se stupňů komplikovaného postupu výroby, jednak také anorganické, možná i organické nečistoty (obr. 7c,d).

Na tomto místě je třeba konstatovat, že pokud je koncentrace slabých míst (heterogenit, nečistot) velmi nízká, nepodaří se odhalit je tímto způsobem, připraví-li se lomová plocha v režimu tahového zatěžování vzorku opatřeného vrubem. Při tomto uspořádání je deformační a lomový proces lokalizován vlivem vrubu jakožto koncentrátoru napětí do poměrně malé oblasti vzorku. Na rozdíl od toho, při deformaci vzorku bez vrubu dochází před započetím lomu k nedestruktivní deformaci mnohem větší oblasti vzorku. V prvním případě je pravděpodobnost výskytu nebezpečného defektu v oblasti lomu mnohem nižší, než v případě druhém. Chceme-li tedy odhalit výskyt nebezpečných trhlin, je třeba volit režim přípravy lomových ploch tak, aby nedocházelo k jiným vrubovým účinkům během deformace, než takovým, které jsou způsobeny slabými místy.



a



b



c

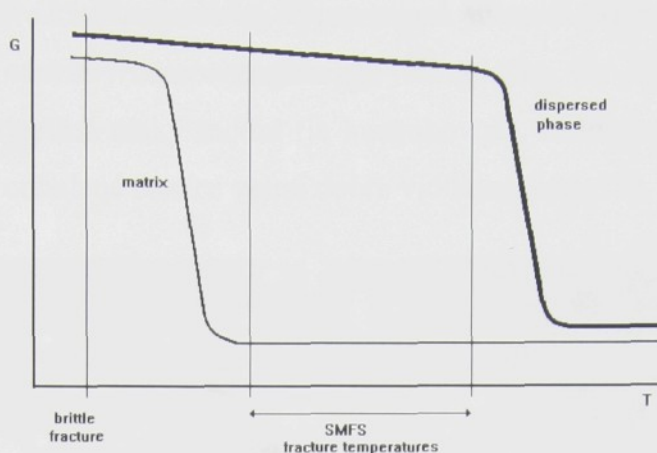


d

Obr. 7. Strukturní heterogenity v místech sekundárních center lomu; lomová plocha kopolymu ABS. a, b – totéž místo, heterogenity jsou shluky latexových částic (převzato z práce [12]); c, d – příměsi (převzato z práce [13] (c) a [26] (d)).

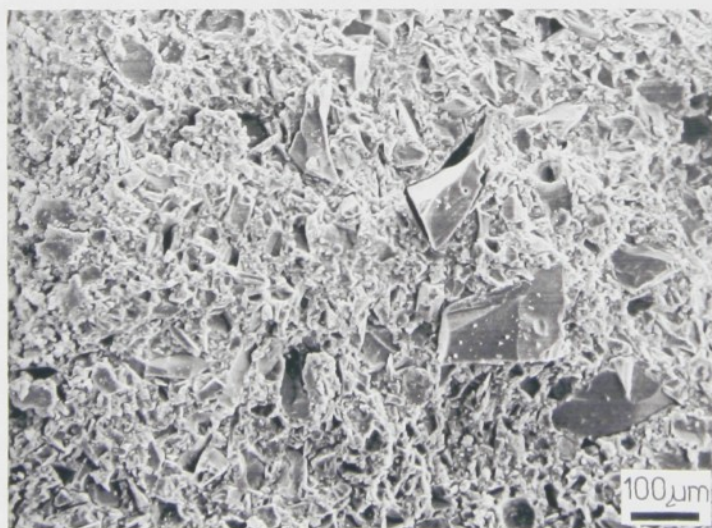
3.3. Odhalení fázové struktury v závislosti na teplotě lomu

Při lomu vícefázových materiálů musíme uvažovat rozdílnou reakci jednotlivých složek systému na mechanické zatížení, rozdílný mechanismus mikrodeformace (srov. např. [27]). Příslušné materiály můžeme charakterizovat pomocí jejich modulů pružnosti, které podstatně závisejí na teplotě vzhledem k T_g . Máme-li v materiálu dvě složky lišící se T_g , pak vzhled jeho lomové plochy se bude podstatně lišit podle oblasti teplot, kterou pro lomový experiment zvolíme (obr. 8, srov. [8]).



Obr. 8. Moduly pružnosti složek vícefázového polymerního systému (podle [8]). Oblast teplot SMFS je využitelná pro metodu využívající lom systému s měkkou matricí.

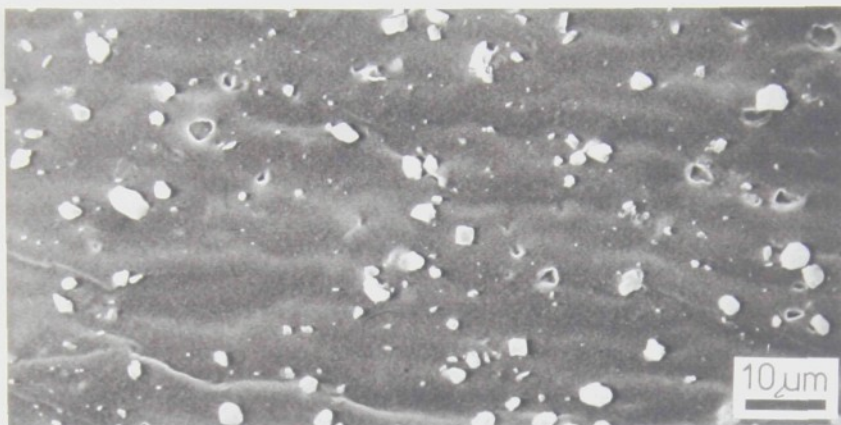
Jsou-li při teplotě lomu obě (všechny) složky pod teplotou skelného přechodu, je chování složek křehké, charakterizované nízkou deformací při přetržení. Lomová plocha pak výrazně závisí na mezifázové adhezi složek: při nízké mezifázové adhezi je fázová struktura velmi dobře zřetelná (obr. 9, srov. [9]), naopak při vysoké mezifázové adhezi může nastat případ, že dispergovaná fáze zůstane zcela nebo téměř skryta (srov. [8,10]).



Obr. 9. Lomová plocha epoxidu s mletým grafitem, lom při teplotě místnosti. Převzato z práce [28].

U systémů s polymerní matricí naplněnou tvrdými anorganickými částicemi nastává někdy situace, že křehkým lomem se fázová struktura neodhalí. Jiná, klasická technika, zhotovení řezů a řezných ploch bývá pak obvykle nepoužitelná pro tvrdost plniva, takový systém ničí i diamantové nože vylamováním ostří. V takovém případě je řešením technika

přípravy lomové plochy s křehkou maticí, vypracovaná autorem [8] (srov. obr. 8). Technika, nazvaná SMFS (*soft matrix fracture surface*), využívá toho, že lze nalézt oblast teplot experimentu, kde matrice má nízký modul (je kaučukovitá), zatímco částice jsou tvrdé. Na lomové ploše pak jsou odhalené částice velmi dobře viditelné (obr. 10).



Obr. 10. Lomová plocha EPDM kaučuku s nízkým obsahem anorganického plniva. Lom při pokojové teplotě, kdy EPDM je kaučukově elastický. SEM, převzato z práce [8].

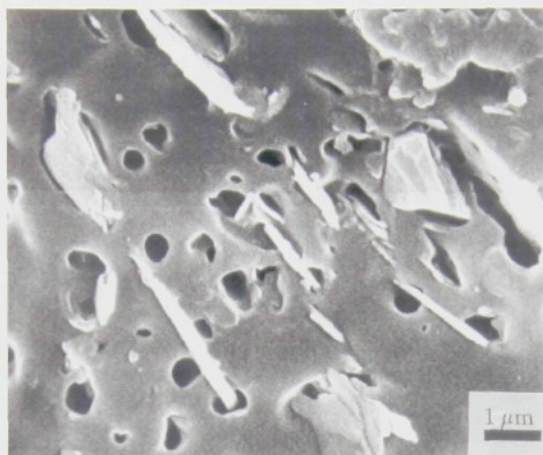
Technika SFMS se ukázala jako velmi výhodná nejen u plněných materiálů, a takových, u kterých je matrice kaučukovitá při teplotě místnosti. Příkladem může být systém PP/CaCO₃, PP/TiO₂, ABS polymer plněný samozhášecím činidlem, EPDM kaučuk/PP [8] nebo silikonový kaučuk/hydrogel [11].

3.4. Modifikace lomové plochy pro zviditelnění struktury

„Otevření“ vnitřku vzorku lomem pro zjištění jeho vnitřní struktury neposkytuje přímočaré výsledky, pokud se mechanické vlastnosti komponent příliš neliší. Lomová plocha může být relativně hladká, tak, že není patrné, že materiál je vícesložkový a vícefázový. V takových případech obvykle vypomůže dodatečné opracování lomové plochy. Toto opracování rozhodujícím způsobem závisí na složení vzorku.

Jednoduchou možností je *selektivní rozpuštění minoritní složky*. Tato technika je velmi užitečná zvláště u složitějších systémů, kde je jinak obtížné identifikovat jednotlivé složky, nebo tam, kde potřebujeme určitou složku bezpečně lokalizovat. Příkladem může být systém PP/mastek/EPDM (obr. 11). Úlohou bylo určit rozložení EPDM kaučuku jakožto kompatibilizátoru destiček mastku v PP. Na základě výpočtů založených na měření mechanických veličin se předpokládala dobrá kompatibilizace a tedy preferenční rozložení

EPDM složky na površích mastku, takové, že anorganické částice jsou úplně obaleny kaučukovou složkou. Selektivní rozpuštění minoritní složky v n-heptanu dokazuje pouze částečné obklopení mastku kaučukem.

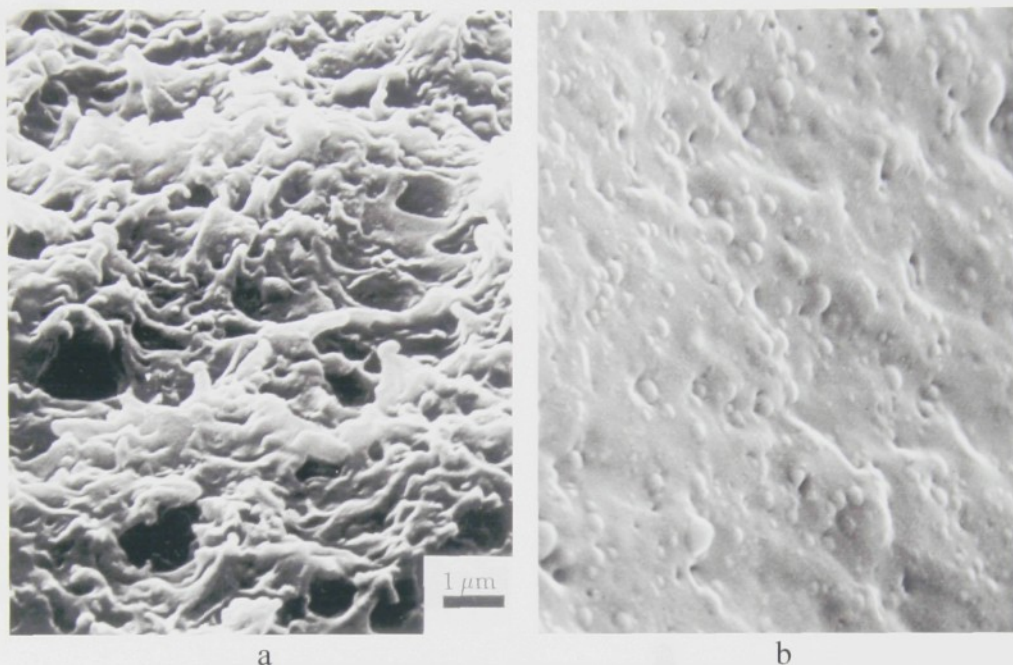


Obr. 11. PP/mastek/EPDM. Temné prohlubně vznikly selektivním rozpuštěním EPDM v n-heptanu. SEM, převzato z práce [29].

Klasickou modifikací lomové plochy pro získání strukturních informací je použití **leptacích technik**. Zatímco selektivní rozpouštění je prakticky použitelné jen pro minoritní fázi, leptací techniky mají použití univerzální. Principiální rozdíl spočívá ve skutečnosti, že u rozpouštěcích technik dochází k botnání a posléze k uvolnění a odplavení celých makromolekulárních řetězců dotyčné složky, u leptacích metod jde o chemickou reakci s povrchovou vrstvou vzorku (v našem případě s lomovým povrchem). Leptací techniky (srov. např. [30]) jsou citlivé na uspořádání řetězců v materiálu, krystalické oblasti se leptají pomaleji, než oblasti amorfní. Nevýhodou leptacích technik je nutnost testování složení leptacích směsí pro daný materiál. Snad častěji než pro lomové plochy jsou leptací techniky používány pro řezné plochy [31].

Jak zmíněno dříve, vlivem adiabatického ohřátí malého objemu v oblasti šířící se trhliny vznikají na lomové ploše útvary odpovídající plastické deformaci, i když je křehký lom připraven při nízkých teplotách. Výrazné stopy po plastické deformaci vznikají u vícesložkových systémů, jejichž matrice se při teplotě lomu nachází pod T_g , ale minoritní složka je nad T_g . Příkladem může být ABS polymer, jehož matrice je při teplotě místnosti hluboko pod T_g a dispergované elastomerní částice výrazně nad T_g . Lomová plocha připravená při teplotě místnosti pak vykazuje výrazné stopy po plastické deformaci (obr. 12a), takže učinit závěr o původní vnitřní struktuře je prakticky nemožné. Ukázali jsme [12], že deformační struktury je možno do značné míry eliminovat jemnou **relaxací v parách**

rozpouštědla. Nepatrným nabotněním dochází k rozvolnění pohybu řetězců a tak se z tenké povrchové vrstvy odstraní zamrzlá pnutí a zamrzlé plastické deformace v tenké vrstvě na lomovém povrchu. Při vhodné expozici parami se dobře odhalí částicová struktura materiálu (obr. 12b).



Obr. 12. Lomová plocha ABS připravená rázem při teplotě místnosti, bez úpravy (a) a po relaxaci v parách rozpouštědla methylethylketonu (b). SEM. Převzato z práce [12].

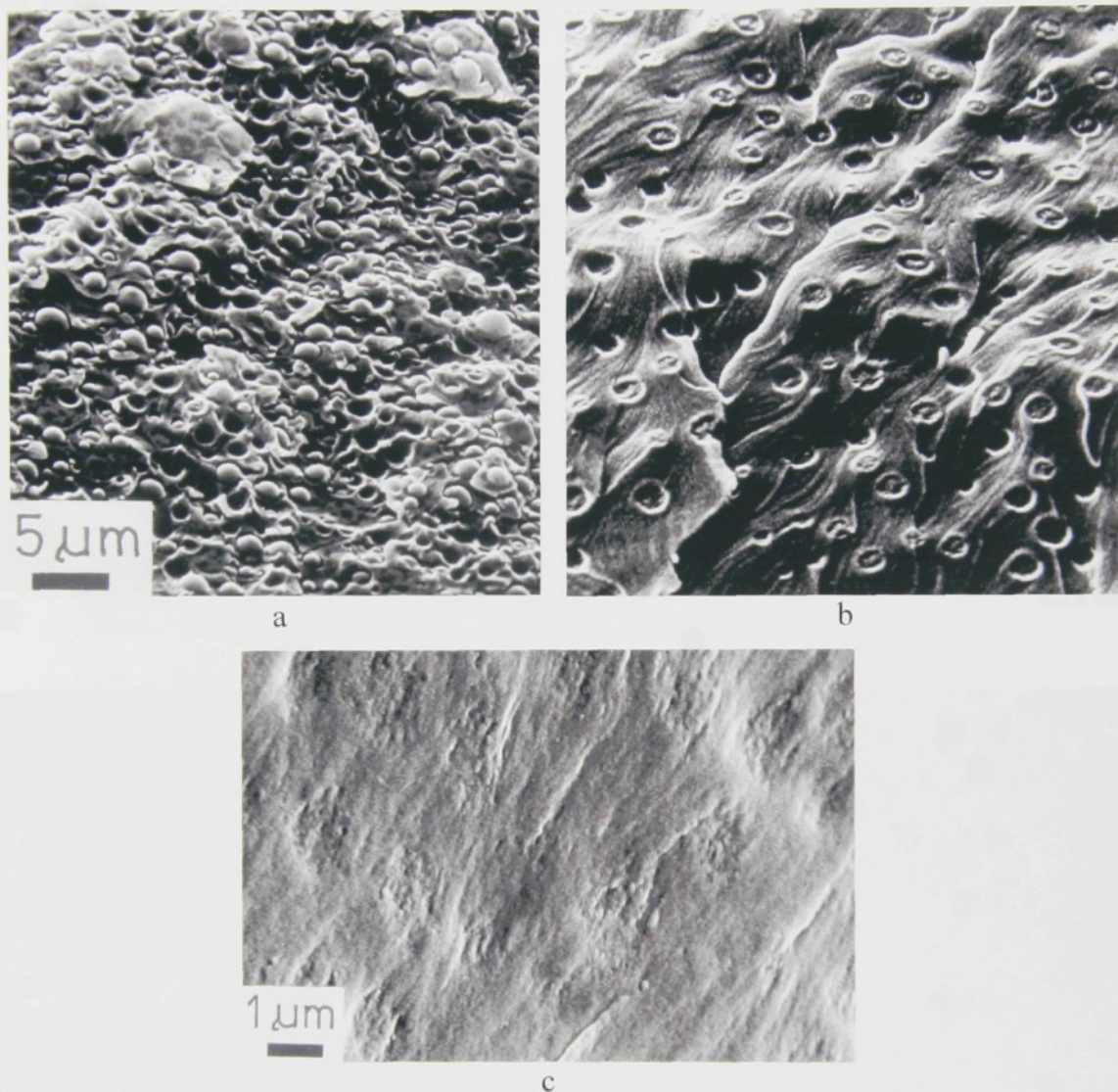
3.5. Vliv mezifázové adheze

U vícefázových systémů patří mezifázová adheze k nejdůležitějším parametrům ovlivňujícím morfologii lomové plochy. Proto také lomové plochy mohou poskytovat kvalitativní informace o stupni dokonalosti mezifází, na kterém závisí řada vlastností systému, převážně mechanických. Otázka po ovlivnění mezifází složkami přidávanými do systému – dokonalost kompatibilizace – je velmi častá a jednu z nejjednodušších odpovědí je možno získat z morfologie lomové plochy.

3.5.1. Polymerní směsi

Kompatibilizátor přidávaný do nemísitelných složek polymerní směsi jako další komponenta, má v systému dvojí funkci. Jednak snižuje velikost částic dispergované fáze, jednak zvyšuje mezifázovou adhezi. Oba tyto vlivy se projeví na lomové ploše směsi a účinnost kompatibilizace se tak dá poměrně snadno porovnávat.

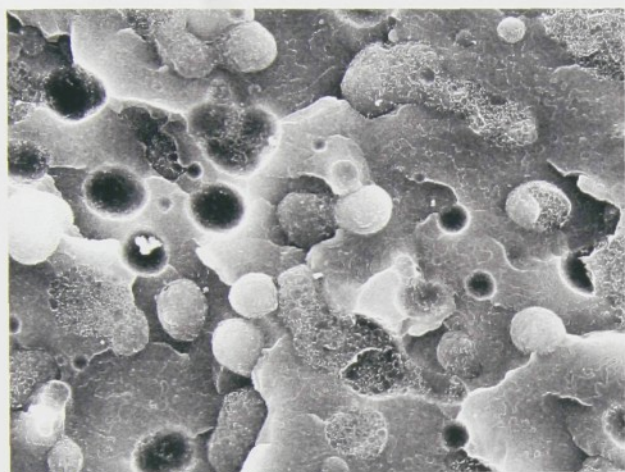
Je-li mezifázová adheze nízká, pak obvykle dochází k šíření lomové trhliny podél mezifází. V takovém případě se fázová struktura dobře zviditelní, hranice fází jsou dobře patrné (obr. 13a, 14a). Je-li naopak mezifázová adheze vysoká, je na lomové ploše často hranice fází rozmytá (obr. 13c, 14b,d).



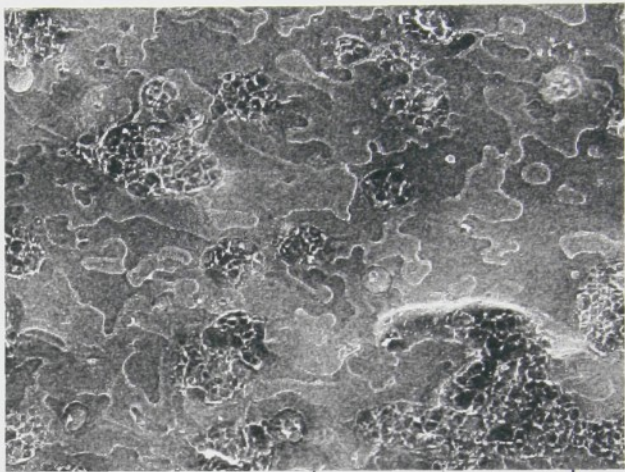
Obr. 13. Lomová plocha systému epoxid (kontinuální fáze) – kapalný kaučuk (dispergovaná fáze). Nízká (a), střední (b) a vysoká (c) mezifázová adheze. Lom při teplotě místnosti [15, 32,33].

Identifikace jednotlivých fází je jednoduchá, jde-li o systém se zřetelnou převahou jedné z fází. U systémů v intervalu inverze fází je fázová struktura velmi heterogenní a vyznačuje se tím, že můžeme nalézt na různých místech průřezu vzorku obě fáze kontinuální (bikontinuální nebo ko-kontinuální fázová struktura), nebo strukturu s dispergovanými fázemi, ovšem každá z obou fází může být v některém místě vzorku dispergovaná. Interval složení, ve kterém dochází k fázové inverzi, je často dosti široký, nejde jen o složení 50:50.

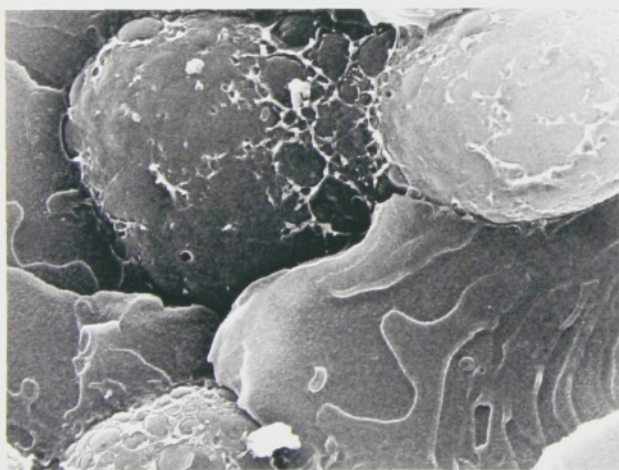
V takovýchto případech je při identifikaci fází někdy možné vypomáhat si charakterem lomu v oblasti jedné z fází. Příkladem může být směs polyethylenu (PE) s polyethylentereftalátem (PET), obr. 14. Polyethylen je charakteristický tím, že i při lomu v kapalném dusíku vykazuje zřetelné stopy po plastické deformaci, zatímco amorfní PET při této teplotě lomu má lomovou plochu hladkou, nanejvýše jsou na ní patrné stupně charakteristické pro křehký lom (obr. 14c,d).



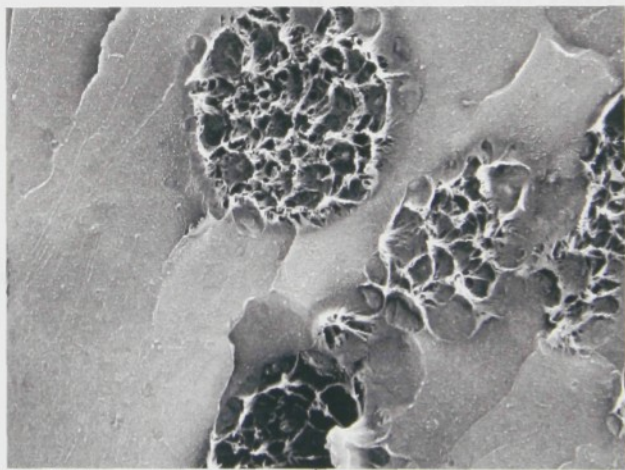
a



b



c



d

Obr. 14. Lomová plocha recyklované směsi polyolefinů (převážně PE) s PET. Lom při teplotě kapalného dusíku. Nekompatibilizovaný systém s nízkou (a,c) a kompatibilizovaný systém s vysokou mezifázovou adhezí (b,d).

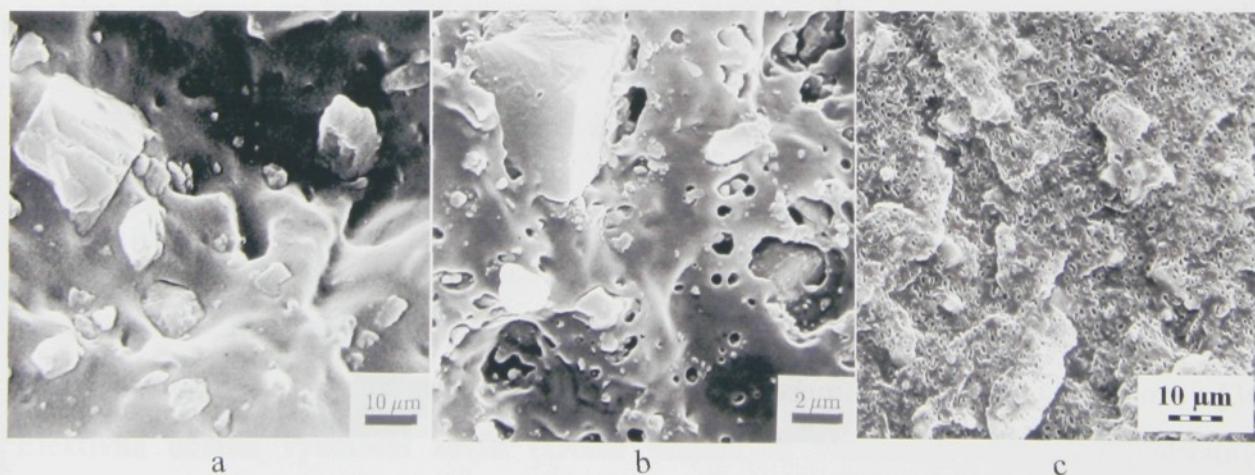
3.5.2. Plněné polymery

Pod pojmem plněné polymery se rozumí materiál s polymerní matricí, ve které je dispergováno částicové plnivo. Plnivo bývá většinou anorganické a je isometrické, tj. rozměry

ve všech směrech jsou srovnatelné. U takovýchto plniv se nepředpokládá, že dochází k podstatnému zvýšení mechanických parametrů vlivem tvaru plniva (vyztužení - *reinforcement*).

Plněné polymery s nízkou mezifázovou adhezí nepředstavují velký problém pro zobrazení rozložení fází v systému (zobrazení fázové struktury). Lomová trhlina sleduje fázové rozhraní a obraz struktury získaný z lomové plochy je přehledný (obr. 9, 10, 15a). Zvýšením mezifázové adheze může dojít k situaci, kdy lomová trhlina neprochází mezifázovým rozhraním. Dispergované anorganické částice sice ovlivňují průběh lomové trhliny, zůstanou však skryty pod povrchem lomu (obr. 15c).

Zvýšení mezifázové adheze přidáním kompatibilizátoru jakožto další složky systému (podobně jako u polymerních směsí) je účinné jen tehdy, dojde-li k jeho uložení na rozhraní fází, tj. mezi polymerní matricí a anorganickým plnivem. Obvykle se nedaří najít takový kompatibilizátor, který tuto podmínku splňuje stoprocentně. Na mezifázovém rozhraní je uložena jen část kompatibilizátoru a ta přispívá k soudržnosti. Zbylý díl kompatibilizační složky je dispergován v matrici a obvykle přispívá ke zvýšení rázové houževnatosti materiálu. Různý podíl lokalizovaný na mezifázi může výrazně měnit morfologii lomové plochy (srov. obr. 15b a 15c) a tedy i mechanické vlastnosti.



Obr. 15. Zvyšování mezifázové adheze vápence k polypropylenové (PP) matrici smísením s kompatibilizující složkou (kaučukem). a – nekompatibilizovaný systém, b – nižší kompatibilizace, c – vyšší kompatibilizace. Lom v kapalném dusíku, SEM. Kaučuková složka rozpuštěna v n-heptanu (b, c).

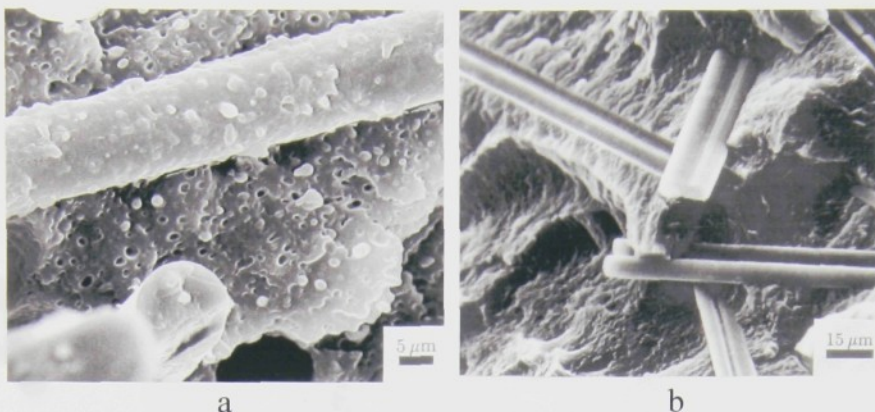
3.5.3. Polymerní kompozity

Velké rozdíly mezi mechanickými vlastnostmi složek polymerních kompozitů, ztužující účinek tužší komponenty (tužších komponent), která je objemově obvykle minoritní složkou nebo dispergovanou fází, omezují možnosti jiných morfologických technik natolik, že jsou těžko použitelné nebo i nepoužitelné. Fraktografie se zde stává běžně používanou charakterizační technikou. Na rozdíl od plněných systémů je zvýšení mechanických parametrů (*reinforcement*) způsobeno tvarem částic dispergované složky. Protože vlastnosti systému závisí jak na tvaru částic, tak na jejich rozložení v matrici a na mezifázové adhezi, je fraktografie těchto systémů cennou technikou, neboť dává adekvátní odpovědi na otázky, jak se uplatňují všechny tyto faktory.

Obecně platí, že mezifázová adheze polymerní matrice k vyztužující složce je nízká. Zvýšit mezifázovou adhezi je možné povrchovou úpravou dispergované složky nebo přidáním malého množství polymerního kompatibilizátoru, který specificky interaguje s oběma složkami. Příklad takového kompatibilizátoru použitého pro *destičkovou vyztužující složku*, který však není stoprocentně účinný, je uveden na obr. 11.

Mezifázovou adhezi kompozitů je možno posuzovat podle stupně ulpívání polymerní matrice na vyztužující složce (obr. 16). Takto se nejčastěji hodnotí *vláknové kompozity*. Vyztužující vlákna jsou původně hladká. Pokud je mezifázová adheze vyšší, než pevnost matrice, zůstanou po lomovém procesu obalena matricí (obr. 16a). Při adhezi srovnatelné s pevností matrice zůstávají na vláknech v některých místech ulpělé zbytky matrice, jinde se odkrývá povrch vláken. Při nízké mezifázové adhezi nedochází k neulpívání matrice na povrchu vláken (obr. 16b).

Základními funkcemi matrice jsou přenášet zatížení z vlákna na vlákno, bránit spojitému rozšíření trhliny skrz vlákna a chránit vlákna před účinkem okolního prostředí. Vlastnosti matrice a pevnost vazby vlákna k matrici ovlivňují charakteristiky kompozitu [34]. Efektivita účinku vyztužení závisí (kromě samotných vlastností materiálu) podstatným způsobem na tvaru částic, jmenovitě na aspektním poměru, tedy poměru délky vlákna k jeho průměru. U *kompozitů s krátkými vlákny* lze vlastní pevnosti vlákna využít při přenosu napětí úplně jen tehdy, když jeho délka je větší, než délka kritická, definovaná jako minimální délka vlákna, na které se dosáhne meze jeho pevnosti [35]. Jedním ze způsobů jak lze kritickou



Obr. 16. Lomové plochy polymerních kompozitů s vláknovým plnivem: a – PP s krátkým skleněným vláknem, b – polyamid s uhlíkovým vláknem. SEM. Převzato z práce [29].

délku vlákna stanovít, je technika založená na měření délek vláken vyčnívajících z lomové plochy [36,37]. Úskalím je orientace (krátkých) vláken v matrici. K tomu, aby krátká vlákna plnila svou funkci přenášení mechanického napětí, je třeba, aby byla orientována podél směru působícího napětí. Tomuto cíli by měla být přizpůsobena výroba příslušného dílu. Při výrobě z taveniny, již tvoří směs matrice a vláken, se vlákna orientují do směru toku taveniny. Tato orientace bývá v různých místech různá a rozdíly jsou zvláště výrazné při porovnání vnitřních a povrchových míst (*shell-core effect*). Nesprávná či chybná orientace vláken v místech působícího napětí bývá příčinou selhání materiálu a fraktografie je zde účinnou metodou k nalezení chyby v technologii výroby. Častým případem je selhání materiálu v místech stoku taveniny. Při stoku různých proudů vstřikované taveniny nedojde k „propojení“ pramence krátkých vláken, ale naopak se vlákna natáčí téměř kolmo k původnímu směru toku. V místě styku vznikne slabé místo, prakticky nevyztužené. Lomová plocha, která následně probíhá tímto místem, se vyznačuje malým počtem vláken, která jsou navíc téměř rovnoběžná s lomovou plochou. Textura této lomové plochy je výrazně odlišná od správně vyztuženého místa, které se vyznačuje vyčnívajícími vlákny s převážnou orientací kolmo k lomové ploše.

Pro kompozity s dlouhými (kontinuálními) vlákny je teoreticky možné změřit pevnost vláken tím, že stanovíme maximální délku úseků vláken vyčnívajících z lomové plochy (obr. 17). Předpokladem ovšem je uspořádání vláken v systému, která mají být rovnoběžná se směrem tahové deformace. Kompozity s kontinuálními vlákny se připravují speciálními technologiemi, kdy buď při vstřikování matrice do formy dochází zároveň k zabudování vláken ve směru toku matrice (či jejího prekursoru), nebo kdy se předpřipravené díly s definovanou orientací vláken (prepregy) skládají tak, aby vznikla komplikovaná, avšak definovaná vrstvená struktura. Lomové plochy takových materiálů jsou většinou natolik

složité a nepřehledné, že jejich vyhodnocení je obtížné a objem takto získaných informací je malý. I zde však byly vypořizovány charakteristické útvary na lomové ploše, které je možné přiřadit mechanismu porušení kompozitní struktury [16].



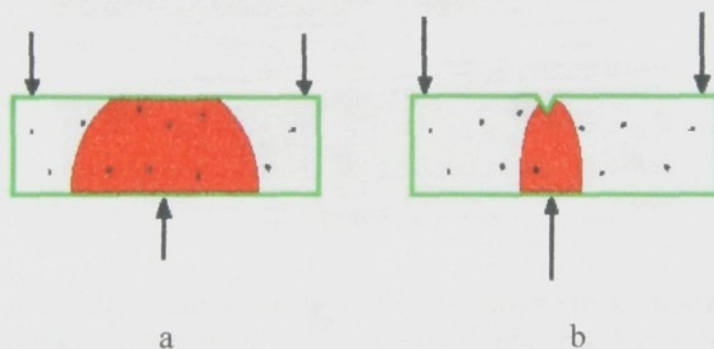
Obr. 17. Lomová plocha vzorku polyamidu se zalisovanými dlouhými uhlíkovými vlákny. SEM.

Perspektivní kategorií kompozitů jsou *nanokompozity* a *molekulární kompozity*, vyznačující se velmi malými rozměry částic vyztužující složky. Příkladem nanokompozitů mohou být speciálně vrstvené materiály připravené mnohonásobným dělením koextrudovaného filmu, materiály ztužené velmi malými částicemi anorganické látky zabudované do polymerní struktury, nebo polymerní matrice s velmi tenkými dispergovanými anorganickými destičkovými krystaly, které byly rozděleny během míchání, exfoliováním do monomeru apod. Pod molekulárními kompozity se rozumějí směsi dvou (nebo více) typů polymerů, z nichž minoritní podíl tvoří oligomer(y) s tuhým řetězcem, přičemž tyto látky s tuhým řetězcem jsou zamíchány do majoritní složky na molekulární úrovni, takže netvoří agregáty. Vysoký aspektní poměr jak u destičkových velmi tenkých krystalů, tak u individuálních molekul s tuhým řetězcem je příčinou výrazného vyztužení matrice. U těchto moderních kompozitů jsou částice natolik malé, že nevzniká výrazný reliéf na lomové ploše. Morfologická studia těchto systémů se dosud omezují na sledování rozložení minoritní fáze pomocí transmisní elektronové mikroskopie ultratenkých řezů. Studium lomových ploch tohoto typu materiálu je otázka budoucnosti.

4. FRAKTOGRAFIE V KONTEXTU MORFOLOGICKÝCH TECHNIK

4.1. Srovnání informací získaných z lomových ploch s ostatními preparačními technikami

K odhalení nadmolekulární struktury vnitřku vzorku jsou k dispozici dvě základní techniky, řez a lom. U techniky řezání byly vyvinuty takové postupy, které snížily lokální deformace na minimum (zhotovení ultratenkých řezů). Proto tam, kde je možné tuto techniku použít, považuje se její výsledek za nejvěrnější obraz vnitřní nadmolekulární struktury. Obraz struktury takto získaný reprezentuje dokonale *průměrnou strukturu* zobrazovaného materiálu. Platí to, ať zobrazujeme ultratenké řezy nebo řeznou plochu. Takto získaný obraz je správné korelovat s objemovými charakteristikami (naměřenými vhodnými metodami), jako např. krystalinitou či dlouhou periodou krystalizujících polymerů, propustností, složením podle spektroskopických měření, s mechanickými moduly a pod.



Obr. 18. Schéma vlivu omezení velikosti deformační oblasti vrubem na uplatnění slabých míst při lomu. Tečkami jsou označena slabá místa, červeně oblast deformace, která se uplatní při lomu. Šipkami je označen směr namáhání. Vzorek bez vrubu (a) a s vrubem (b).

Jinak je tomu u lomu. Lomové chování a výsledná lomová plocha závisejí kromě průměrné struktury také na *slabých místech*, jejichž koncentrace ve vzorku může být téměř zanedbatelná a jejichž rozložení může být značně nepravidelné. Přes nízkou koncentraci je jejich vliv na průběh lomu rozhodující a záleží na nich také možnosti použitelnosti materiálu při mechanickém namáhání. Slabá místa nelze odhalit řezáním, protože při jejich téměř zanedbatelné koncentraci ve vzorku je pravděpodobnost jejich odhalení tímto způsobem nepatrná. Mohou je odhalit výhradně lomové plochy. I tehdy je při přípravě lomové plochy nutno pečlivě volit způsob lomu tak, aby deformace do lomu zahrnovala co největší oblast vzorku. Obecně je možno říci, že omezíme-li oblast deformace na minimum, např. opatříme-li

vzorek vrubem, vyloučíme jiná slabá místa z účasti na lomu a průběh lomové trhliny je pak ovlivněn průměrnou strukturou vzorku (obr. 18).

Jako další preparační techniky, používané při odhalení vnitřní struktury polymerů, je třeba zmínit lept a nábrus. Obě mohou být aplikovány na řeznou i lomovou plochu a tak slouží spíše k dopracování přípravy vzorku. Jejich aplikace na povrch vzorku je častější, slouží tak k odhalení podpovrchové struktury. Je vhodné zde uvést, že lept (nebo selektivní rozpouštění) v kombinaci s lomovými plochami bývá používáno při identifikaci některé ze složek vícesložkového systému (např. obr. 11 a 15b), použití nábrusu je výhodné u komplikovaných kompozitních systémů, kde je potřeba zviditelnit fázovou skladbu (obr. 19).



Obr. 19. Technika nábrusu: uložení vrstev v epoxy-uhlíkovém kompozitu. Černé tečky jsou obrazy uhlíkových vláken uložených kolmo k rovině obrazu, černé čáry zobrazují uložení rovnoběžně s rovinou obrazu. Zobrazena trhlina ve vrstvě a delaminace. SEM.

4.2. Metodické poznámky k zobrazení lomových ploch

Neexistuje univerzální předpis či doporučení, jakou mikroskopickou techniku pro fraktografické studium zvolit. Velikostem pozorovaných struktur je třeba přizpůsobit techniku preparace i pozorování.

Ze všech existujících mikroskopických technik jsou pro mikroskopické zobrazování lomových ploch vhodné tři základní: světelná mikroskopie (SM), rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) a prozařovací (transmisní) elektronová mikroskopie (TEM). V tomto pořadí uvedených technik také roste dosažitelná rozlišovací schopnost zobrazení. Techniky je obvykle třeba kombinovat, přičemž se začíná od nejjednodušší, tj. světelné mikroskopie.

Světelná mikroskopie je metodicky relativně jednoduchá. Vzorek se umístí do vhodného držáku, který dovoluje jeho naklánění a případně rotaci. Lomová plocha se nastaví kolmo k ose mikroskopu a pozorování (případně snímkování) může bezprostředně následovat. Zobrazení SM ve viditelném světle nevyžaduje prakticky žádnou speciální preparační techniku. Interakce světla se vzorkem (zabarvení, absorpce, případně zobrazení objektů pod povrchem) umožňuje získání dodatečných informací o polymeru samotném, případně o podpovrchové vrstvě pod lomovou plochou [3]. Průhlednost pozorovaného materiálu, jejímž důsledkem je nízká odrazivost povrchu, může být i výhodou této metodiky. Negativními stránkami SM technik jsou však velmi malá hloubka ostrosti (obtížné zobrazení nerovných objektů, jakými často lomové plochy jsou) a nízká rozlišovací schopnost. Teoreticky možné rozlišení SM dosahuje 0,1 μm , prakticky je obtížné rozlišit na lomové ploše objekty o velikostech jednotek mikrometrů.

Nejlepšího rozlišení dosahuje transmisní (prozařovací) elektronová mikroskopie (TEM); špičkové mikroskopy dosahují rozlišení v desetinách nanometru). Protože touto technikou je možno zobrazovat pouze velmi tenké vzorky (tloušťka 50 – 100 nm), není přímé zobrazení možné. Pro překlenutí této zábrany byly v minulosti vypracovány komplikované techniky přípravy otisků (replik), pomocí kterých se vakuovými napařovacími technikami (*vacuum evaporation*) zhotoví velmi tenký film kopírující věrně povrch vzorku. Úskalím zvláště obtížným pro lomové plochy je separace tohoto filmu od původního povrchu, který je vždy hrubý a členitý. Preparační techniky jsou pracné, zdlouhavé a zdaleka nemají stoprocentní výsledek (nutnost opakování na jiném vzorku). Jejich aplikovatelnost v defektoskopii je proto zvláště u polymerů velmi diskutabilní. Přesto do doby rozšíření SEM techniky byla TEM otisků (replik) lomových ploch jedinou možností, jak pozorovat objekty, které jsou menší, než ty, které jsou dostupné při aplikaci světelné mikroskopie.

Rastrovací (řádkovací, skanovací) elektronová mikroskopie (SEM) našla ve fraktografii významného uplatnění, a to z několika důvodů. Rozlišovací schopnost je sice o poznání nižší, než u TEM (jednotky až desítka nanometrů), ale i tato nevýhoda se v poslední době u nových mikroskopů značně smazává. Také nejmenší objekty pozorované na lomových plochách polymerů jsou často v důsledku probíhajících deformací zahaleny do deformované matrice a tak největších rozlišení ani nevyžadují. SEM technika vyniká mimořádně velkou hloubkou ostrosti, takže hrubý reliéf lomové plochy není překážkou zobrazení. Preparace vzorků pro SEM je rychlá, rovněž i vlastní získání obrazu. Nevýhodou u polymerních vzorků,

kteřé jsou nevodivé, je nutnost pokovení povrchu vodivou tenkou vrstvou (vrstva kovu, nejčastěji zlata o tloušťce kolem 10 nm nebo platiny o tloušťce kolem 5 nm). I tento preparační krok je už v současnosti prakticky vyřešen, pokovení technikou vakuového naprašování (*vacuum sputtering*) netrvá déle než několik minut, přičemž je možno najednou pokovit celou sérii preparátů.

Převážná většina mikroskopických snímků použitých v této studii (kromě obr. 10) byla zhotovena technikou SEM. Pro některé informace získané z lomové plochy však jsou nezastupitelné výsledky získané světelnou mikroskopií [2,3,7]. Autor má dlouholeté zkušenosti se zobrazováním lomových ploch všemi shora uvedenými technikami a z těchto zkušeností vyplývá, že kombinace SEM spolu se SM je cestou, jak nejlépe lomové plochy hodnotit a eventuálně upravovat techniky preparace pro interpretace šíření lomové trhliny a hodnocení polymerních materiálů. Významnou pomůckou pro první ohledání lomové plochy i pro následující preparaci pro elektronově mikroskopická studia se ukazuje dobrý stereomikroskop, umožňující dobrý náhled na prostorové rozložení jednotlivých textur na lomové ploše, případně i pro výběr míst ke sledování při velkých zvětšeníh.

5. ZÁVĚRY

1. Fraktografie polymerů je nástrojem, pomocí něhož lze získat důležité informace o struktuře i (mechanických) vlastnostech polymerních materiálů.
2. Základními technikami pro monitorování vzhledu lomových ploch jsou mikroskopické techniky.
3. Na vzhledu (morfologii) lomové plochy se uplatňují jak strukturní útvary, tak i deformační procesy, probíhající při lomovém procesu. Při vyhodnocení lomové plochy je třeba oba tyto vlivy rozlišit.
4. Podmínky lomové zkoušky, zvláště teplotu, při které probíhá lomový experiment, lze vhodně nastavit (volit) tak, aby bylo odhalit sledované strukturní útvary. Vedle obvyklého křehkého lomu je účinným pomocníkem také lom s matricí v kaučukovitém stavu.
5. Lomové křivky, vznikající nejčastěji u lomu křehkých polymerů, jsou dobrým vodítkem při hledání slabých míst v materiálu. Slabá místa se nacházejí v sekundárních centrech lomu. Lomové křivky samotné nepředstavují strukturní útvary.
6. Široká škála mechanických vlastností polymerů, zahrnující tisícinásobný rozdíl v modulu mezi sklovitým a kaučukovitým chováním, se uplatní na vzhledu lomové plochy zvláště u vícefázových systémů.
7. Vhodná úprava lomové plochy pomáhá identifikovat jednotlivé fáze disperzního systému. Zde se dobře uplatní zvláště selektivní rozpuštění dispergované složky nebo chemický lept.
8. Lomová plocha odráží také mezifázovou adhezi vícefázových systémů. Tato informace je spíše kvalitativní, je však vztažena k pevnosti složek systému, zvláště matrice.

6. REFERENCE

6.1. Reference ze seznamu souboru autorových prací o lomových plochách

1. F. Lednický, Morfologie lomových ploch křehkých lomů amorfních polymerů, *Chem. listy* **67**, 1009 - 1034 (1973).
2. Z. Pelzbauer, F. Lednický, Determination of the optical thickness of polymer fracture surface layers from interference phenomena, *Czech. J. Phys. B* **22**, 750 - 755 (1972).
3. F. Lednický, Z. Pelzbauer, Morphology of the fracture surface layer of poly(methyl methacrylate) and the fracture mechanism, *J. Polym. Sci., Part C*, No. **38**, 375 - 386 (1972).
4. F. Lednický, Z. Pelzbauer, Curves on the fracture surfaces of brittle amorphous materials, *Int. J. Polym. Mater.* **2**, 149 - 165 (1973).
5. F. Lednický, Morphology of coalescence processes: Secondary fracture cracks and spherulites, *Polymer Bulletin* **11**, 579 - 584 (1984).
6. F. Lednický, Z. Pelzbauer, Determination of changes in fracture propagation from fracture curves, *Int. J. Polym. Mater.* **3**, 301 - 310 (1975).
7. Z. Pelzbauer, F. Lednický, Removal of the craze layer from a polymer fracture surface by etching in a glow discharge, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 2173 - 2176 (1974).
8. F. Lednický, G.H. Michler, Soft matrix fracture surface as a means to reveal the morphology of multi-phase polymer systems, *J. Materials Sci.*, **25**, 4549 - 4554 (1990).
9. J. Kolařík, V. Jelínek, F. Lednický, Mechanical properties of epoxy/quartz composites, in: *Crosslinked Epoxies* (B. Sedláček, J. Kahovec, Eds.), Walter de Gruyter Publ., West Berlin 1987, pp. 577 - 584.
10. J. Kolařík, F. Lednický, J. Jančář, B. Pukánszky, Phase structure of ternary systems polypropylene/elastomer/filler: effect of functionalized components, *Polymer Communications*, **31**, 201 - 204, (1990).
11. F. Lednický, V. Janatová, P. Lopour, P. Vondráček, Silicone rubber - hydrogel composites as polymeric biomaterials. III. An investigation of phase distribution by scanning microscopy, *Biomaterials*, **12**, 848 - 852 (1991).
12. F. Lednický, Z. Pelzbauer, Specific use of electron microscopic techniques in the characterization of ABS polymers, *Polymer Testing* **7**, 91 - 107 (1987).
13. F. Lednický, Possibilities of the estimation of polymer morphology from fracture surfaces, *Morphology of Polymers, Proceedings of the 17th EPS Conference held in Prague 1985*, B. Sedláček, Ed., Walter de Gruyter Publ., West Berlin 1986, pp. 541 - 548.
14. F. Lednický, Možnosti zviditelnění nadmolekulárních struktur polymerů mikroskopickými metodami, *Plasty a kaučuk* **15**, 273 - 279 (1978).
15. F. Lednický, J. Kučera, Možnosti zviditelnění struktury polymerních kompozitů, *Plasty a kaučuk*, **26**, 289 - 292 (1989).

6.2. Ostatní reference

16. A. Krsová, F. Lednický,
Fraktografie epoxidových pryskyřic vyztužených uhlíkovým vláknem, *Strojírenství*,
41, 25 - 31 (1991).
17. B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, Vol. I, Academic Press, Orlando, 1973.
18. L.H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*, Wiley, New York, 1992.
19. S. Rabinowitz, P. Beardmore, *Critical reviews in macromolecular sciences* 1, 1 (1972).
Beardmore P., Rabinowitz S., *J. Materials Sci.* 6, 80 (1971).
20. Fox P.G., Fuller K.N.G., *Nature Physical Science* 234, 13 (1971).
21. P.R. Okamoto, N.Q. Lam, S. Ohnuki, Do cracks melt their way through solids?, *J. Electron Microscopy* 48(5), 481 - 487 (1999).
22. M. Raab, F. Lednický, Trhliny a pukliny v polymerech, *Plasty a kaučuk* 18, 164 - 167 (1981).
23. F. Lednický, Method for the determination of the relative spherulite growth rate, *J. Crystal Growth* 38, 353 - 358 (1977).
24. F. Lednický, Method for the determination of the relative spherulite growth rate, II. The shielding effect, *Macromol. Chem.* 188, 619 - 627 (1987).
25. Zpráva: Studium ABS kopolymerů elektronovou mikroskopií, Informace o výsledcích výzkumu dle HS 308/83 pro VÚSK Kralupy n. Vlt., ÚMCH ČSAV Praha 1983.
26. Zpráva: Studium ABS kopolymerů elektronovou mikroskopií, Informace o výsledcích výzkumu dle HS 413/84 pro VÚSK Kralupy n. Vlt., ÚMCH ČSAV Praha 1984.
27. G. H. Michler, *Kunststoff-Mikromechnik*, Carl Hanser Verlag München 1992.
28. F. Lednický, G.H. Michler, Zviditelnění morfologie polymerních systémů s měkkou matricí pomocí lomu; 20. Československá konference o elektronové mikroskopii, Praha 26.-29.6.1989, P66, Sborník abstraktů str. 57.
29. F. Lednický, Aplikace preparačních metod při hodnocení morfologie polymerních kompozitů, Celoštátní seminář "Morfológia polymerných materiálů", Piešťany 3. - 5.10.1990.
30. Olley R.H., Bassett D.C., *Polymer* 23, 1707 (1982). Bassett D.C., Vaughan A.S., *Polymer* 26, 717 (1985). Lemmon T.J., Hanna S., Windle A.H., *Polymer Commun.*, 30, 2 (1989). Olley R.H., Bassett D.C., Hine P.J., Ward I.M., *J. Mater. Sci.*, 28, 1107 (1993). Lisong Dong, D.C. Bassett, R.H. Olley, *J. Macromol. Sci.-Phys.* B37(4), 527-542 (1998). Kent S.L., Rybníkář F., Geil P.H., Carter J.D., *Polymer*, 35, 1869 (1994). Shabana H.M., Olley R.H., Bassett D.C., Zachmann H.G., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B35(5), 691-708 (1996). Shahin M.M., Olley R.H., Blissett M.J., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 37, 2279-2286 (1999). Kawahara Y., Yoshioka T., Tsuji M., Ohara M., Kohjiy S., Kikutani T., *J. Macromol. Sci.-Phys.* B39(5&6), 701-710 (2000).
31. J. Hromádková, F. Lednický, J. Kolařík, Visualization of the phase structure of selected polycarbonate blends using various preparation techniques, *Polym. Test.* 13, 461-478 (1994).

32. A. Pavlíková, S. Luňák, F. Lednický, K. Dušek, Modifikace epoxidových pryskyřic tekutými kaučuky s karboxylovými skupinami. I. Příprava směsí, vytvrzování a morfologie vytvrzených pryskyřic, Chem. průmysl **30/55**, 591 - 597 (1980).
33. K. Dušek, F. Lednický, S. Luňák, M. Mach, D. Dušková, Toughening of epoxy resins with reactive polybutadienes, Advan. Chem. Series, **208**, p. 27 - 35, ACS, Rubber-Modified Thermoset Resins, Riew C.K., Gillham J.K., Eds., Amer. Chem Soc., Washington, D.C., 1984.
34. D. Feldman, Composites, thermosetting polymers, in Polymeric Materials Encyclopedia (J.C. Salomone, Ed.), CRC Press, 1996
35. B.D. Agarval, L.J. Broutman, Vláknové kompozity, SNTL, Praha 1987.
36. A.T. DiBenedetto, Evaluation of fiber surface treatments in composite materials, Pure Appl. Chem. **57**, 1659-1665 (1985).
37. J. Kolařík, Vysokomodulová polymerní vlákna a vláknové kompozity, (Pokroky chemie 6), Academia, Praha 1984.

7. PŘEDKLÁDANÝ SOUBOR PRACÍ

7.1. Seznam prací souboru

1. F. Lednický, Morfologie lomových ploch křehkých lomů amorfních polymerů, *Chem. listy* **67**, 1009 - 1034 (1973).
2. Z. Pelzbauer, F. Lednický, Determination of the optical thickness of polymer fracture surface layers from interference phenomena, *Czech. J. Phys. B* **22**, 750 - 755 (1972).
3. F. Lednický, Z. Pelzbauer, Morphology of the fracture surface layer of poly(methyl methacrylate) and the fracture mechanism, *J. Polym. Sci., Part C*, No. **38**, 375 - 386 (1972).
4. F. Lednický, Z. Pelzbauer, Curves on the fracture surfaces of brittle amorphous materials, *Int. J. Polym. Mater.* **2**, 149 - 165 (1973).
5. F. Lednický, Morphology of coalescence processes: Secondary fracture cracks and spherulites, *Polymer Bulletin* **11**, 579 - 584 (1984).
6. F. Lednický, Z. Pelzbauer, Determination of changes in fracture propagation from fracture curves, *Int. J. Polym. Mater.* **3**, 301 - 310 (1975).
7. Z. Pelzbauer, F. Lednický, Removal of the craze layer from a polymer fracture surface by etching in a glow discharge, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 2173 - 2176 (1974).
8. F. Lednický, G.H. Michler, Soft matrix fracture surface as a means to reveal the morphology of multi-phase polymer systems, *J. Materials Sci.*, **25**, 4549 - 4554 (1990).
9. J. Kolařík, V. Jelínek, F. Lednický, Mechanical properties of epoxy/quartz composites, in: *Crosslinked Epoxies* (B. Sedláček, J. Kahovec, Eds.), Walter de Gruyter Publ., West Berlin 1987, pp. 577 - 584.
10. J. Kolařík, F. Lednický, J. Jančář, B. Pukánszky, Phase structure of ternary systems polypropylene/elastomer/filler: effect of functionalized components, *Polymer Communications*, **31**, 201 - 204, (1990).
11. F. Lednický, V. Janatová, P. Lopour, P. Vondráček, Silicone rubber - hydrogel composites as polymeric biomaterials. III. An investigation of phase distribution by scanning microscopy, *Biomaterials*, **12**, 848 - 852 (1991).
12. F. Lednický, Z. Pelzbauer, Specific use of electron microscopic techniques in the characterization of ABS polymers, *Polymer Testing* **7**, 91 - 107 (1987).
13. F. Lednický, Possibilities of the estimation of polymer morphology from fracture surfaces, *Morphology of Polymers, Proceedings of the 17th EPS Conference held in Prague 1985*, B. Sedláček, Ed., Walter de Gruyter Publ., West Berlin 1986, pp. 541 - 548.
14. F. Lednický, Možnosti zviditelnění nadmolekulárních struktur polymerů mikroskopickými metodami, *Plasty a kaučuk* **15**, 273 - 279 (1978).
15. F. Lednický, J. Kučera, Možnosti zviditelnění struktury polymerních kompozitů, *Plasty a kaučuk*, **26**, 289 - 292 (1989).

7.2. Soubor prací

MORFOLOGIE LOMOVÝCH PLOCH KŘEHKÝCH LOMŮ AMORFNÍCH POLYMERŮ

The paper summarizes knowledge so far existing about the morphology of fracture surfaces due to brittle fractures of amorphous polymers. A description of the total appearance of the fracture surface, the effects of the individual factors on this appearance, and the facts known about fracture initiation are used as a basis for the interpretation of the interference colours and crazed layer on the fracture surface, of the relief structure, and of the formation of fracture curves and other morphological formations on the fracture surfaces.

1. Úvod

Znalost lomového chování je důležitá proto, že podmínky lomu materiálu udávají meze jeho použitelnosti. Morfologické studium lomových ploch patří mezi metody, jež studují lomové chování retrospektivně: z morfologie lomové plochy se dá usuzovat jednak na vznik, šíření lomu a jeho podmínky, jednak také na původní strukturu materiálu.

Polymerní materiály však vykazují velkou variabilitu vlastností a strukturních charakteristik. Vzhled lomových ploch různých polymerů rozrušených různým způsobem a za různých experimentálních podmínek je proto značně rozdílný. I když některé útvary (strukтуры) na lomových plochách jsou dobře prostudovány, není dnes zdaleka ještě možno obecně tvrdit, že lomová plocha dává jednoznačný obraz o podmínkách lomu nebo o struktuře polymerního materiálu.

Lomové chování materiálu se sleduje prakticky dvojím způsobem: fenomenologicky (měřením mechanických parametrů lomu) a morfologickým studiem lomových ploch. Oba přístupy se vzájemně doplňují. Fenomenologickým studiem lomového chování se získají materiálové konstanty, jež představují určité průměrné hodnoty získané měřením makroskopického vzorku. Morfologie lomové plochy však poskytuje některé důležité informace o procesech probíhajících při deformaci a lomu polymerního vzorku v mikroskopických rozměrech.

V této práci uvedeme přehled dosavadních poznatků o morfologii lomových ploch vznikajících při křehkých lomech amorfních polymerů zahrnující současné názory na vznik jednotlivých útvarů na lomových plochách. Křehkým lomem budeme nazývat takový lom, při kterém v makroměřítku dochází pouze k malým deformacím,

tj. můžeme-li zanedbat příspěvky deformace způsobené viskoelasticitou nebo plastickým tokem. Budeme sledovat pouze lomové chování při jednoosém tahovém namáhání, které je nejjednodušší z hlediska geometrie působícího napětí a tedy i morfologie vzniklých lomových ploch.

Česká terminologie doporučovaná ČSN nevystihuje plně všechny popisované jevy. Tam, kde by mohlo dojít k nejasnostem, uvedeme při prvním použití českých termínů také označení užívaná v anglosaské literatuře.

2. Celkový vzhled lomové plochy

Lomová plocha je stopa, kterou po sobě zanechává trhлина šířící se materiálem. Z hlediska fenomenologických mechanických teorií je lomové chování popsáno mnoha parametry¹; vzhled lomové plochy závisí rovněž na řadě faktorů (tab. I), jež mohou být zahrnuty do tří skupin, které charakterizují vlastnosti vzorku, jejich

Tabulka I

Faktory ovlivňující vzhled lomové plochy polymeru

Vlastnosti vzorku	chemická struktura	složení (tvar řetězce, síťování) molekulová váha
	mikrostruktura	příměsi (plniva, ztužování, plastifikátory) typy oblastí (krystalické, amorfní) uspořádání oblastí (krystalinita, separace složek, textura)
	elastické vlastnosti	makroskopické (popsané materiálovou funkcí) mikroskopické (elastické vlastnosti jednotlivých složek; způsob, jak se uplatní přenos mechanické síly do mikrooblastí vzorku)
Změny vlastností vzorku během deformace	změny struktury během deformování	změny vlivem deformace samotné (přetváření materiálu-crazing, dloužení-yielding, orientace, korose pod napětím — stress-corrosion cracking) změny vlivem interakce s okolím (korose pod napětím — environmental stress cracking)
Parametry lomu	vnější vlivy	teplota okolní prostředí (vlhkost) rychlost deformace
	geometrie zatěžování	způsob namáhání vzorku (tah, tlak, smyk, kroucení, ohyb) rozložení napětí ve vzorku (vliv tvaru vzorku, nehomogenit, vrubu)

vzniku lomu, dále oblast, kde vzniklá lomová plocha je hrubá a konečně oblast, resp. oblasti tvořící přechod mezi těmito dvěma extrémními případy.

Lomové plochy křehkých lomů amorfních polymerů nemusí však vždy obsahovat všechny uvedené oblasti. Při větších rychlostech deformace nebo nízkých teplotách experimentu může zrcadlová oblast být značně redukována² nebo může chybět²⁰, při velmi malých rychlostech může chybět drsná oblast (srov.²). Sesíťované polymery nemají zrcadlovou oblast zřetelně ohraničenou². Rozdělení na tři základní oblasti zůstává zachováno i při složitějších režimech deformování, resp. trhání vzorku^{21,22}.

Rychlost šíření lomu roste se vzdáleností od primárního centra lomu²³ až do maxima, jehož je dosaženo v drsné oblasti. V hladké zrcadlové oblasti je rychlost šíření lomu relativně malá, prudký vzrůst je pozorován v přechodové oblasti^{10,14} (obr. 1b).

Měřením rychlosti šíření lomové fronty bylo stanoveno¹⁹, že sklovitě hladká oblast polymethylmethakrylátu vzniká při rychlosti šíření trhliny od 0 do 210 m/s. Při rychlostech 210 až 520 m/s dochází ke vzniku sekundárních lomů; při rychlostech mezi 520 až 670 m/s vzniká hrubá lomová plocha. Při rychlostech šíření lomu větších než 670 m/s nastává větvení lomu. Maximální rychlost šíření lomu (srov.¹³), které je dosaženo v drsné oblasti, je materiálovou konstantou, vzniká-li ideálně křehký lom²³. Tomuto ideálnímu případu se blíží sklo, jehož maximální rychlost šíření lomu (mezi 750 až 2155 m/s) závisí pouze na chemickém složení²³, (srov.²⁴). U polymerních materiálů nebývá obvykle o mnoho větší než 670 m/s¹⁹. Pro polymethylmethakrylát tato maximální rychlost, jež dosahuje hodnoty mezi 400 až 700 m/s, roste s rostoucím statickým zatížením v okamžiku lomu (srov.²). Stejná rychlost lomu nemusí způsobit stejný vzhled lomové plochy; ten závisí též na rychlosti zatěžování a na historii namáhání vzorku (srov.²).

Vliv teploty na morfologický charakter lomové plochy polymerů se projevuje i při různých teplotách lomu pod teplotou skelného přechodu^{11,16,25,26}. U polymethylmethakrylátu nastává zřetelná změna vzhledu lomové plochy¹¹ mezi 40–50 °C; v této oblasti právě vzniká sekundární maximum mechanických ztrát při nízkých frekvencích odpovídajících použitému režimu zatěžování (srov.¹¹). Interpretace pozorované změny morfologie lomové plochy předpokládá změnu mechanismu deformace v uvedené teplotní oblasti.

Polystyren a jeho kopolymer s butadienem vykazují v závislosti na teplotě lomu pod skelným přechodem změny velikostí jednotlivých zón lomové plochy²⁶. Zpomalení lomové fronty a rozšíření hladké zóny při vyšší teplotě lomu se uvádí do souvislosti s existencí sekundárních relaxačních procesů vznikajících pod teplotou skelného přechodu²⁶. Předpokládá se, že v oblasti sekundárního mechanického relaxačního přechodu polymeru nastává zpomalení procesu trhání (rozrušení vzorku) a to vede také ke zvýšení pevnosti a tedy práce potřebné k přetržení vzorku²⁶.

Vliv molekulové váhy polymeru na charakter lomové plochy byl studován pro polystyren²⁷ a pro polymethylmethakrylát^{2,11,28}. Nízké molekulové váhy polystyrenu (35 000) dávají vznik hladké lomové ploše, podobné, jako je nacházíme u skla. Vyšší molekulové váhy (82 000 a 222 000) způsobují kopečky na lomových plochách

Pro polymery¹⁰ byl experimentálně nalezen vztah

$$0,43\beta \cdot R = \ln \tau + \ln (\beta \cdot C^*),$$

kde C^* je rychlost šíření trhliny na konci zrcadlové oblasti, β je směrnice závislosti logaritmu rychlosti šíření trhliny v zrcadlové oblasti na vzdálenosti od primárního centra lomu, τ je životnost, jež souvisí s počáteční rychlostí lomu V_0 a parametrem β podle vztahu¹⁰

$$\tau = (V_0 \cdot \beta)^{-1}.$$

Maximální rychlost šíření trhliny v drsné oblasti lomové plochy (srov.¹³) je blízká rychlosti zvuku; nejvyšší rychlost šíření trhliny na konci zrcadlové oblasti (hodnota C^*) je pro polymethylmethakrylát o několik řádů nižší¹⁰ (obr. 1b).

Poloměr křivosti zrcadlové oblasti³ bývá obvykle 20 až 250 μm a jeho závislost na původních rozměrech vzorku je velmi malá¹⁴. Velikost zrcadlové oblasti závisí na teplotě experimentu^{15,16} a mění se také plastifikací materiálu; u epoxydových kompozic se zmenšuje¹¹, u polymethylmethakrylátu se zvětšuje¹⁴ s rostoucím obsahem plastifikátoru.

V přechodové oblasti jsou nejlépe pozorovatelné tzv. sekundární lomy — lomové fronty iniciující se před hlavní (primární) lomovou frontou v místech, kam se ještě primární lomová fronta nerozšířila (viz odst. 3.1.). Tyto sekundární lomy se šíří všemi směry, tedy i proti postupující hlavní lomové frontě. Charakteristický je výskyt lomových křivek (viz odst. 4.4.), jež bývají v této oblasti nejlépe separovány.

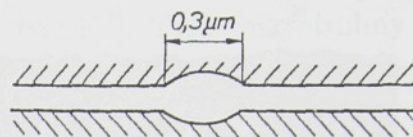
Drsná oblast se jeví pouhému oku jako matná při hrubosti povrchu již několik mikronů¹⁷. Při větším zvětšení je patrné, že se zde vyskytují většinou malé úseky poměrně hladkých ploch, jež jsou v důsledku větvení lomu situované v různých rovinách¹⁸. Hrubost lomové plochy roste se vzrůstem rychlosti šíření lomu způsobeným změnou pole napětí¹⁹. Drsná oblast bývá někdy ve směru šíření lomu přerušena pásy, které mají podobnou strukturu jako přechodová oblast³.

Jednotlivé oblasti, jak zde byly popsány, není možno vždy přesně ohraničit³. Někteří autoři uvádějí modifikace tohoto klasického rozdělení lomové plochy. Murray a Hull¹⁸ rozlišují tři oblasti: centrální oblast, kde vzniká lom (obsahuje také přechodovou oblast nebo její část), dále oblast obsahující povrchové tenké vrstvy dobře adherující k lomové ploše a konečně oblast, kde nastává větvení lomu a vznikají malé hladké plošky. Bird a spoluprac.¹⁷ dělí lomovou plochu na tři oblasti: zrcadlovou (mirror), čárovou (lined) a drsnou (rough). Zrcadlová oblast zde obsahuje rovněž kuželosečky vzniklé od sekundárních lomů. Čárová oblast vykazuje různé povrchové textury způsobené pravděpodobně lokální změnou směru a rychlosti lomu. Drsná oblast odpovídající velké rychlosti šíření lomu je charakterizována povrchovou hrubostí větší než několik mikronů. Cotterell¹⁹ rozděluje lomovou plochu na čtyři oblasti podle rychlosti šíření trhliny.

Všechny tyto klasifikace jsou podobné; liší se jen hledisky třídění. Obsahují oblast

representují nehomogenní dvoufázové materiály tvořené disperzí měkkých částic kaučuků ve tvrdé a obvykle křehké polymerní matrici. Vytrhávání kaučukových částic z matrice při lomu za teploty kapalného dusíku se interpretuje nehomogenitou struktury a malou pevností na hranicích obou polymerních fází³⁴. Nehomogenitou v mikroměřítku se také vysvětluje reliéfová struktura povrchu lomu¹⁷.

Obr. 2. Lomový útvar v místě sekundárního centra lomu (Leeuwerik³)



V centrech sekundárních lomů na lomové ploše je často pozorována dutina^{3,8,18,35}, která má miskovitý tvar¹⁷ (obr. 2). Její existence je u polymethylmethakrylátu³ (průměr 0,3 μm) podobně jako u epoxidových pryskyřic³³ považována za důkaz přítomnosti dutin v materiálu. Tyto dutiny se stávají centry sekundárních lomů. „Nebezpečnost“ heterogenit čili schopnost stát se centrem sekundárního lomu je směrově závislá — záleží na tvaru, velikosti a uložení dutiny ve vzorku. Sledováním interferenčních jevů na lomové ploše bylo zjištěno¹⁸, že lom se šíří od dutin, jejichž povrchová vrstva není zorientována (nevykazuje barevné efekty).

Mikroskopické a submikroskopické nečistoty³⁶ mohou usnadnit vznik přetvořených oblastí (viz odst. 3.2.), v nichž dochází ke vzniku sekundárních lomů. Dalším zdrojem sekundárních lomů mohou být heterogenity vzniklé při zpracování polymerů¹¹. Centrum primárního lomu uvnitř lomové plochy prudce zchlazených vzorků svědčí o tom, že rychlým ochlazením materiálu vznikají trhliny¹¹. Dutiny vznikají rovněž ozářením vzorku intenzivním světlem laseru³⁷.

3.2. Přetváření materiálu a přetvořené oblasti

Při mechanickém namáhání materiálu dochází často k zakalení původně průhledného vzorku v okolí místa, kde se později rozlomí (přetrhne). Tento jev je nazýván přetváření materiálu (crazing). Podrobný přehled dosavadních poznatků o přetváření materiálu je uveden jinde³⁸; zde pouze poukážeme na některá data potřebná pro získání uceleného obrazu o vzniku charakteristických útvarů na lomové ploše.

V české literatuře se někdy pro přetváření materiálu (crazing) užívá též výrazu „stříbření“. Světlo je rozptylováno drobnými nehomogenitami vzniklými deformací materiálu. Tyto heterogenity nejsou prázdné trhliny^{39–41} (crack) (srov.³⁸), nýbrž obsahují 40 až 60% polymerního materiálu a zbytek tvoří drobné dutiny^{42,43}. Prázdný obsah je tvořen vzájemně propojenými děrami o rozměrech řádově 100 až 200 Å v matrici orientovaného polymeru^{43–45}. Takové heterogenní struktury materiálu, vzniklé mechanickým namáháním, jež se podobají houbě s otevřenými děrami⁴⁶ nazýváme přetvořené oblasti (craze — obr. 3a). Trhlinou (crack) je nazývána oblast,

i u lomů při teplotách kapalného dusíku. Změna charakteru lomové plochy nastává v rozmezí molekulových vah, kde počet zapletenin na jeden řetězec nabývá hodnoty větší než jedna (mezi 35 000 a 80 000). Rozměry hrbolků na lomové ploše (nodules) jsou srovnatelné v tomto případě se vzdáleností konců řetězce v Θ rozpouštědle. Podobné výsledky byly získány pro polymethylmethakrylát^{11,28} v rozmezí molekulových vah od 90 000 do 3 160 000. Při nízkých molekulových vahách nastává křehký lom.

Sesíťované polymery vykazují obecně mnohem křehčí chování než polymery nesesíťované. Na lomových plochách vykazují většinou pouze čáry orientované ve směru šíření lomu², jež svědčí o větvení lomu a jeho šíření v různých rovinách (viz odst. 4. 3.). Fysikálním sesíťováním bylo interpretováno křehnutí polykarbonátu vlivem temperování pod teplotou skelného přechodu²⁹.

Charakteristickým rysem křehkých lomů amorfních polymerů je v mnoha případech vznik interferenčních barev na lomových plochách. Tento jev se komplexně vysvětluje novými poznatky o přetváření materiálu (viz odst. 4.1.).

3. Inicie lomu

3.1. Heterogenity a dutiny jako centra lomu

Lom začíná vždy na heterogenitách materiálu. Heterogenity struktury představují rovněž heterogenity mechanických charakteristik, které změni distribuci působícího mechanického napětí. Překročení meze pevnosti v místě velké koncentrace napětí způsobí vznik trhliny šířící se materiálem.

Vzniká-li na lomové ploše více lomových front šířících se z různých defektních míst, rozlišují se lomové fronty na primární a sekundární. V obecnějším smyslu se pojem primární lomové fronty spojuje s nejdříve vzniklou lomovou frontou; v užším smyslu se primární lomovou frontou často nazývá dříve vzniklá ze dvou lomových front, jež po sobě následují (viz odst. 4.4.).

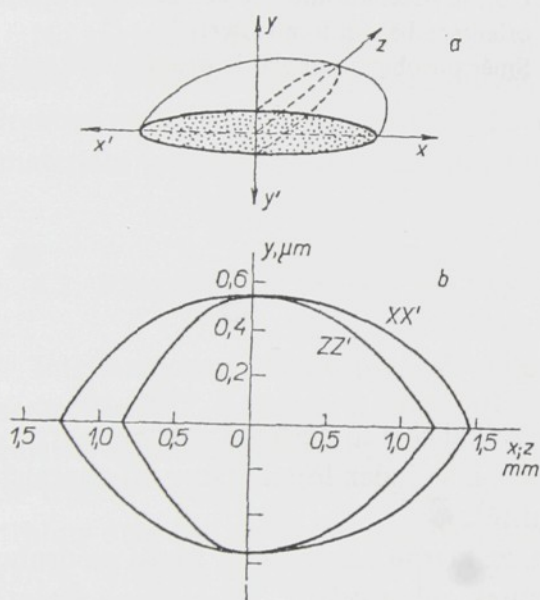
Heterogenity (dutiny, cizí částice, nehomogenity struktury) mohou být zdroji primárních nebo sekundárních lomů. Dutiny v materiálu mohou však při vhodných parametrech a rozložení v materiálu růst trhliny také zastavovat a působit jako lokální zpevňovadlo materiálu^{9,30-32}.

Žádný materiál není dokonale homogenní, heterogenity jsou vždy v materiálu přítomny. Většinou však jsou takového druhu, že primární lom začíná na povrchu vzorku nebo v jeho blízkosti. Uměle zavedenými heterogenitami struktury je možno způsobit vznik primárního centra lomu uvnitř vzorku^{3,11}; vzniká-li při lomu přetvořená vrstva (viz odst. 3.2.), nehomogenity na jejich hranici s původním nepřetvořeným materiálem iniciují vznik sekundárních lomů⁶.

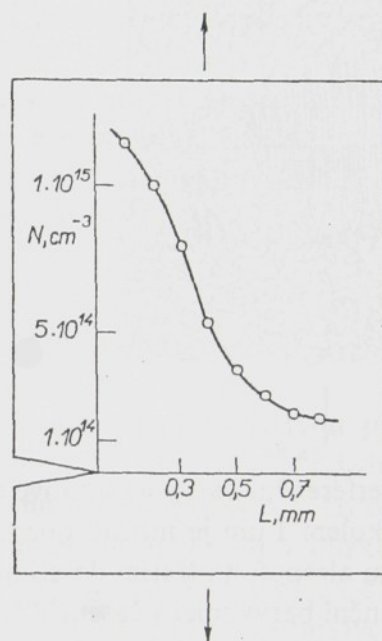
Heterogenním centrům primárních nebo sekundárních lomů je v literatuře věnováno pouze velmi málo pozornosti³³. Výjimku tvoří ABS polymery³⁴, které však

vaných polymerních řetězců⁵⁵; průměry těchto svazků nejsou větší než 50 Å. Elastické kaučukovité částice resp. kaučuková síť usnadňují vznik přetvořených oblastí a jejich další šíření⁵⁵.

Z rozptylu X paprsků bylo pro různé polymery stanoveno⁵⁶, že v místech vzorku, kde se nacházejí přetvořené oblasti, vyskytují se diskovité mikrotrhliny o rozměrech řádově stovek angströmů (korelací rozměrů mikrotrhlin a uměle aktivovaných makrotrhlin byla zjištěna vzájemná podobnost jejich tvarů⁵⁷). Tyto mikrotrhliny nejsou monodispersní a jejich koncentrace je 10^{14} až 10^{15} cm^{-3} . Pro polykaprolaktamový film je jejich největší rozměr 250 Å, pro polyvinylchlorid asi 600 Å, pro polypropylen 350 Å. Doba zatížení vzorku⁵⁶ a přetlak⁵⁸ má vliv na koncentraci mikrotrhlin, ne však na jejich velikosti. Koncentrace klesá ve vzdálenosti od vrubu (obr. 5).



Obr. 4. Tvar přetvořených oblastí polystyrenu (Murray, Hull¹⁸): a) řez přetvořenou oblastí, b) rozměry dvou typických přetvořených oblastí v hlavních řezech. Měřítko na obou osách jsou různá



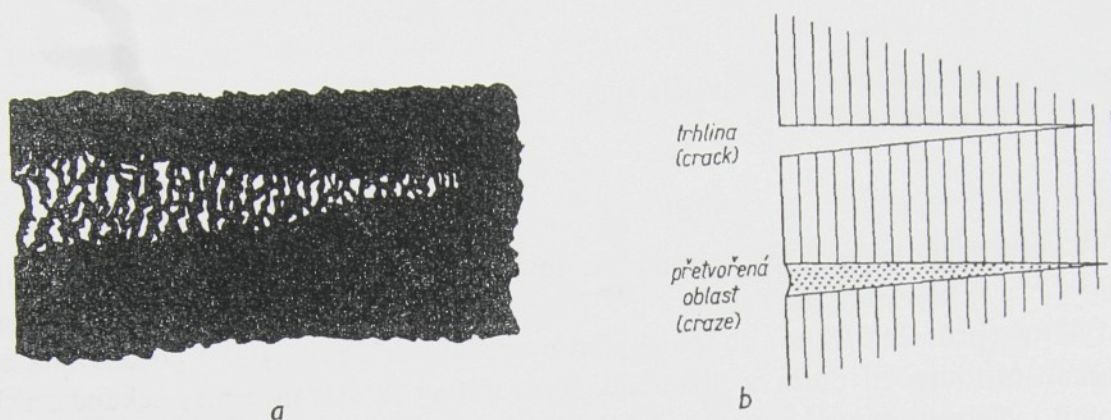
Obr. 5. Závislost koncentrace mikrotrhlin N na vzdálenosti od vrubu L (Žurkov a spol.⁵⁶)
Šípkami je označen směr působení přiloženého mechanického napětí

Při zvyšující se deformaci jeví mikrotrhliny tendenci ke sjednocování⁵⁶. K lomu dochází při určité koncentraci mikrotrhlin nezávisle na velikosti zatížení⁵⁶. Jedna z velkých mikrotrhlin se přitom stane zárodkem primárního lomu⁴.

Srovnáním výsledků prací, které jsme zde uvedli, je možno nahlédnout, že tyto mikrotrhliny představují prázdná místa v přetvořených oblastech, o nichž bylo pojednáno.

v níž není přítomen materiál. Naproti tomu přetvořená oblast je částečně vyplněna materiálem a má tedy nenulovou pevnost. Rozdíl mezi trhlinou (crack) a přetvořenou oblastí (craze) je patrný ze schématu uvedeného na obr. 3b.

Přetvořené oblasti vznikají plastickou orientací polymerních řetězců do směru působícího napětí^{7,44,45,48} v důsledku lokální koncentrace napětí v okolí nehomogeneity v materiálu⁴⁹. Začínají vznikat na jemných částicích¹⁸, většinou na nečistotách³⁶.



Obr. 3. Schématické znázornění přetvořené oblasti (modifikováno podle Kamboura a Russela⁴⁷) (a) a schématické znázornění rozdílu mezi trhlinou a přetvořenou oblastí (Kambour⁴⁵) (b)

Mechanismus přetváření materiálu byl označen jako napětím vyvolaná „fibrilace“ v nejexponovanějším místě v blízkosti heterogenity (srov.⁴⁹). Při přenosu vnější síly působící na vzorek a při přetváření materiálu se ponejvíce uplatňují mezimolekulární síly; makromolekulární řetězce se přitom netrhají, ale klouzají po sobě³⁹.

V okolí vrcholu trhliny, kde existuje koncentrace napětí, je směr vzniku přetvořených oblastí vázán na hlavní směry působícího napětí^{50,51}. V přetvořené oblasti dochází při jejím vzniku k 60% plastickému protažení materiálu⁴³ za značného zvýšení teploty⁵². Vytvoření přetvořených oblastí není doprovázeno snížením pevnosti materiálu⁸ ani změnou modulu elasticity⁴¹.

Rozměry přetvořených oblastí se značně liší. Malý počet velkých přetvořených oblastí vzniká při zatížení, jež je rovno 80 až 90% pevnosti materiálu; z jedné z nich se pak šíří primární trhliny. Při povrchu vzorku vznikají přetvořené oblasti malých rozměrů¹⁸. Mají tvar disku, jehož tloušťka je velmi malá proti šířce¹⁸ (obr. 4). Střední šířka přetvořených oblastí je úměrná přiloženému mechanickému napětí^{41,53}.

Index lomu přetvořené oblasti n_c je vždy menší, než index lomu n_0 původního nepřetvořeného polymeru^{45,54}. Pro polymethylmethakrylát^{45,54} ($n_0 = 1,50$) je jeho hodnota $n_c = 1,32$, pro polystyren⁴⁵ ($n_0 = 1,58$) je $n_c = 1,33$.

Studium přetváření (crazing) ABS polymerů metodou ultratenkých řezů ukázalo, že přetvořené oblasti obsahují vedle dutin také strukturu tvořenou svazky oriento-

Temperováním pod teplotou skelného přechodu, jež způsobuje zmizení interferenčních barev, nedochází k úplné relaxaci přetvořené vrstvy; geometrická tloušťka δ ani optická tloušťka $D = n \cdot \delta$ (n je index lomu přetvořené vrstvy) se nemění³⁵. Dochází však k relaxaci částečné, postihující horní resp. dolní rozhraní přetvořené vrstvy; změna odrazivosti světla s tím spojená způsobuje zmizení interferenčních barev³⁵.

Barevné vrstvy vznikají na lomových plochách různých polymerů (polymethylmethakrylát, polyethylmethakrylát, polystyren, polymethylstyren, kopolymer akrylonitrilu a styrenu, polyvinylacetát, epoxidové pryskyřice, polykarbonát) při vhodné teplotě lomu pod teplotou skelného přechodu⁶⁵. U polymethylmethakrylátu vzniká barevná vrstva i při zlomení vzorku v kapalném dusíku⁶⁶. U velmi křehkého kopolymeru methylmethakrylátu s 10% ethylenglykoldimethakrylátu barevné efekty nevznikají. Zároveň u tohoto kopolymeru není pozorovatelná přechodová oblast na lomové ploše⁶⁶.

Na základě toho, že index lomu tenké vrstvy na lomové ploše souhlasí s indexem lomu v přetvořených oblastech polymeru⁶⁷ a z pozorování interferenčních jevů na lomové ploše^{45,65,68} bylo zjištěno, že barevné vrstvy vznikají v důsledku přetvoření materiálu (crazing) před vrcholem trhliny (crack)⁶⁵.

4.2. Přetvořená vrstva na lomové ploše

Interference světla na lomové ploše je způsobena tenkou vrstvou přetvořeného materiálu^{54,64}, jejíž tvar a vznik při šíření trhliny byl sledován^{36,45} jednak pomocí interferenčních efektů (obr. 7a) na štěpném lomu, jednak přímým pozorováním šířící se trhliny⁶⁹ (srov.³⁸). Při trhání vzorku se molekuly materiálu v blízkosti vrcholu trhliny orientují do směru působícího napětí^{45,48} — vzniká přetvořená oblast (craze) (srov.⁷⁰). Jejím roztržením se trhlina (crack) zvětšuje a na obou vzniklých lomových plochách zůstane vrstva přetvořeného materiálu.

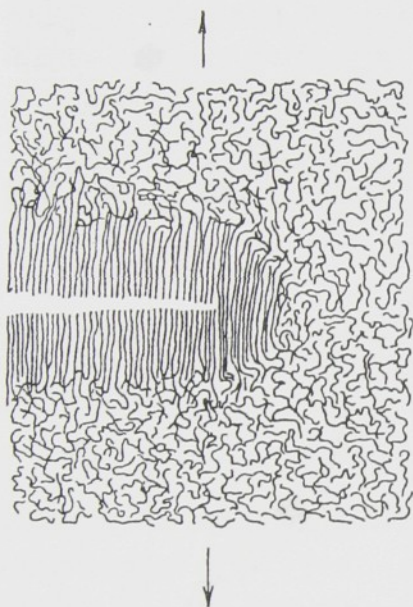
Vzdálenost od vrcholu trhliny, ve které se začíná přetvářet materiál, závisí na druhu polymeru; pro polymethylmethakrylát činí^{44,45} 25 μm (obr. 7a), pro polystyren^{44,45} 550 μm (podle jiného měření³⁶ 350 μm).

Tloušťka vzniklé přetvořené vrstvy na lomové ploše závisí na druhu polymeru^{44,45}, podmínkách vzniku lomu^{6,44,45,54} a na rychlosti šíření lomu v měřeném místě^{35,54} (je tedy různá na různých místech lomové plochy). Pro polymethylmethakrylát byly naměřeny hodnoty 0,58 μm (při velmi malých rychlostech deformace^{44,45}), 0,55 až 0,68 μm (podél lomové plochy štěpného lomu⁵⁴) až 1,2 μm (maximální hodnoty profilu tloušťky vrstvy³⁵). Tloušťka přetvořené vrstvy na lomových plochách polystyrenu^{44,45} dosahuje až 3 μm , klesá s rychlostí zatěžování vzorku⁶ a až do určité teploty nezávisí na teplotě experimentu⁵⁴. S rostoucí vzdáleností od centra lomu se tloušťka přetvořené vrstvy zvětšuje až do maxima (obr. 7b), u polymethylmethakrylátu má v oblastech sekundárních lomů asymetrický průběh^{35,54} (obr. 7c).

4. Šíření lomu

4.1. Interferenční barvy na lomové ploše

Barevné efekty na lomových plochách jsou známy prakticky od počátku morfolo-
gického studia lomových ploch polymerů (srov.^{2,54,59,60}). Existence barevného
filmu na lomové ploše vedla k závěru (srov.^{2,60,61}) o existenci tenké vrstvy, která
vzniká vytahováním řetězců z polymerní matrice a trháním řetězců (obr. 6). Vytaho-
vané segmenty řetězce vytvářejí orientovanou strukturu o jiné hustotě. Rozdílnost
indexů lomu tenkého filmu a polymerní matrice způsobuje vznik interferenčních



Obr. 6. Mechanismus molekulární
orientace během lomu (Berry⁶²)
Směr působícího napětí je označen šipkami

barev². Interferenční barvy na lomové ploše vznikající jako důsledek existence vrstvy
o tloušťce kolem $1\text{ }\mu\text{m}$ je možno pozorovat, liší-li se index lomu vrstvy od ostatních
částí vzorku alespoň na třetím desetinném místě³.

Interferenční barvy mizí s časem^{3,63}. Doba, za kterou barvy zmizí, závisí na druhu
polymeru a na podmínkách, při nichž je vzorek uchováván⁶³. Při zvýšené teplotě
mizí barvy velmi rychle (u polymethylmethakrylátu při $50\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ mizí už za 1 hodi-
nu). V parách organických rozpouštědel se mění odstín barev. Barvy jsou ovlivněny
i sníženým tlakem ($1 \cdot 10^{-5}$ tor). Zmizení interferenčních barev žiháním, které nemá
prakticky žádný vliv na povrchový reliéf lomové plochy, bylo vysvětleno odstraněním
vrstvy, jež je příčinou interference světla^{2,63}.

Na základě pozorování tvaru mikrotrhlin v přetvořené oblasti (v níž se lom šíří)
se předpokládá, že polymerní řetězce jsou zde orientovány⁴⁵. Pro interpretaci inter-
ferenčních jevů na lomové ploše se většinou předpokládá orientace řetězců i v pře-
tvořené vrstvě na lomové ploše⁶¹⁻⁶³, i když tento předpoklad nebyl experimentálně
potvrzen^{35,63,64}. Snížení indexu lomu v přetvořené vrstvě může však být způsobeno
„zředněním“ polymeru³⁵ malými děrami, jež jsou v přetvořené vrstvě přítomny.

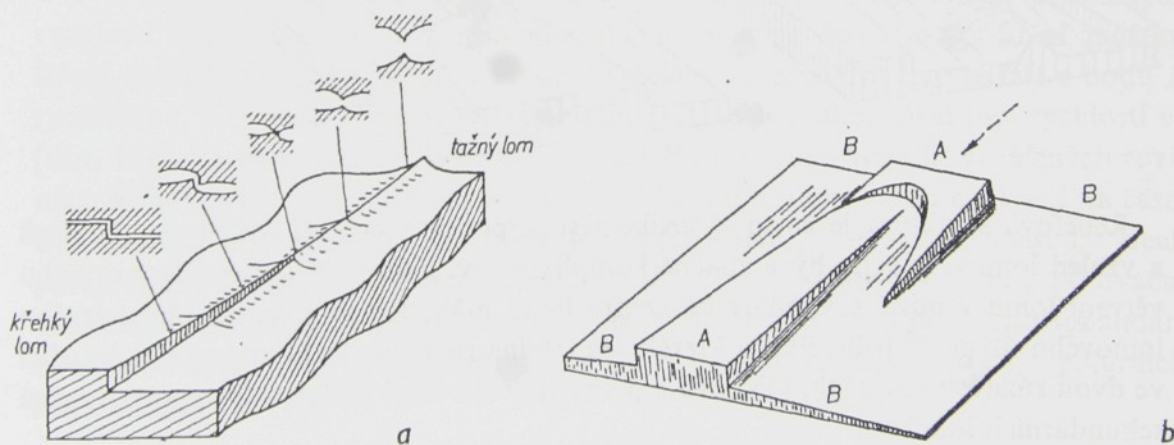
4.3. Reliéfová struktura

Příčinou vzniku nerovností lomové plochy (reliéfová struktura^{62,71}) může být zakřivení lomové cesty, větvení lomu nebo střetnutí dvou lomových procesů.

I v případě úplně isotropního materiálu může nastat při určité rychlosti šíření lomu zakřivení lomové cesty⁷². Nehomogenity struktury (původně v materiálu existující nebo vzniklé lomem) způsobují, že trhlina sleduje slabší místa materiálu a lomová plocha netvoří proto hladký povrch. Hrubost lomové plochy roste s rychlostí šíření lomu¹⁹.

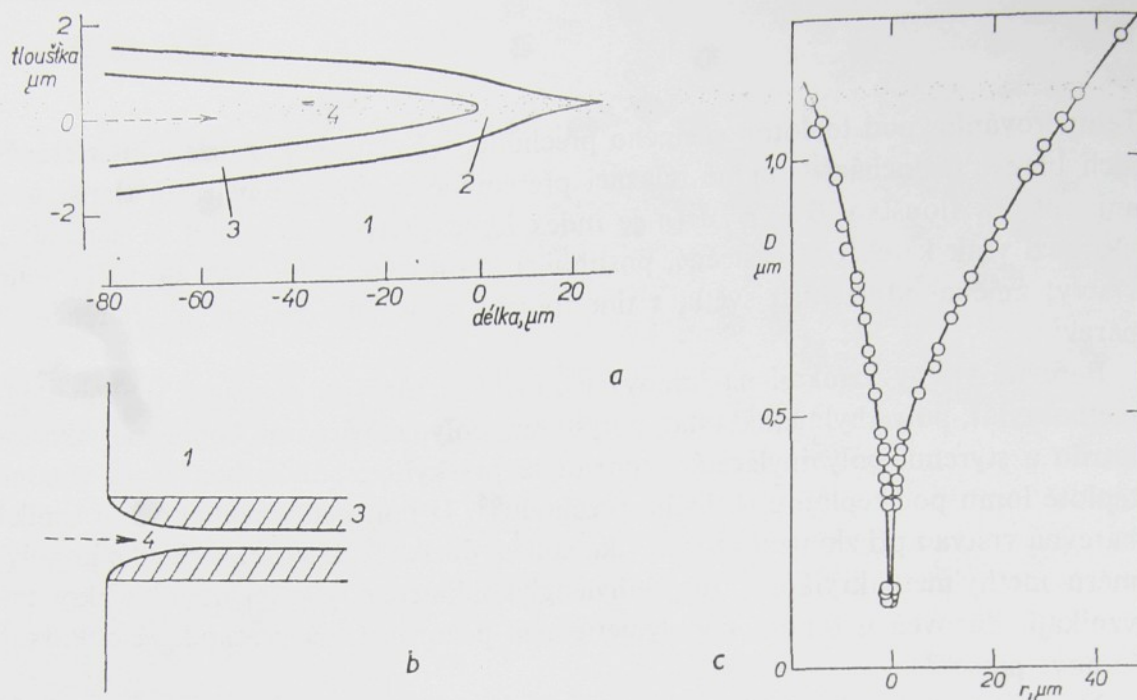
Větvení lomu (srov.¹³), jež se projevuje jako rozdělení dráhy lomové trhliny, je způsobeno nehomogenitou mechanického napětí. Tvar pole napětí kolem trhliny je takový, že může podporovat šíření lomu ve dvou směrech^{32,73} (obr. 8a). Lom se větví, dosáhne-li šíření trhliny určité kritické rychlosti⁷⁴ (obr. 8b) (u polymethylmethakrylátu¹⁹ kolem 670 m/s). Tato kritická rychlost závisí na materiálu a je rovna asi 1/3 rychlosti šíření dilatačních vln¹⁹. Velmi silný vliv na větvení lomu má předcházející orientace materiálu dloužením⁷⁵. Šíří-li se lom v jiném směru než je směr orientace materiálu, je větvení lomu (tj. úhlová vzdálenost obou směrů, ve kterých lom pokračuje) úměrné stupni orientace materiálu⁷⁵. Heterogenity rozložené náhodně v materiálu větvení lomu napomáhají^{18,32}.

Na charakter reliéfové struktury vzniklé při střetnutí dvou lomových procesů mají rozhodující vliv mechanické vlastnosti materiálu (obr. 9). U křehkých látek vznikají ostré stupně, u tažných hřebenovité lomové čáry²⁹. Schématicky jsou možné profily na lomové ploše v místě styku dvou samostatných lomových oblastí (srov.²⁹, podle⁷⁶) znázorněny na obr. 9a pro fiktivní materiál, jehož mechanické vlastnosti se mění tak, že vzniká spojitý přechod mezi křehkým a tažným lomem. Reliéfová struk-



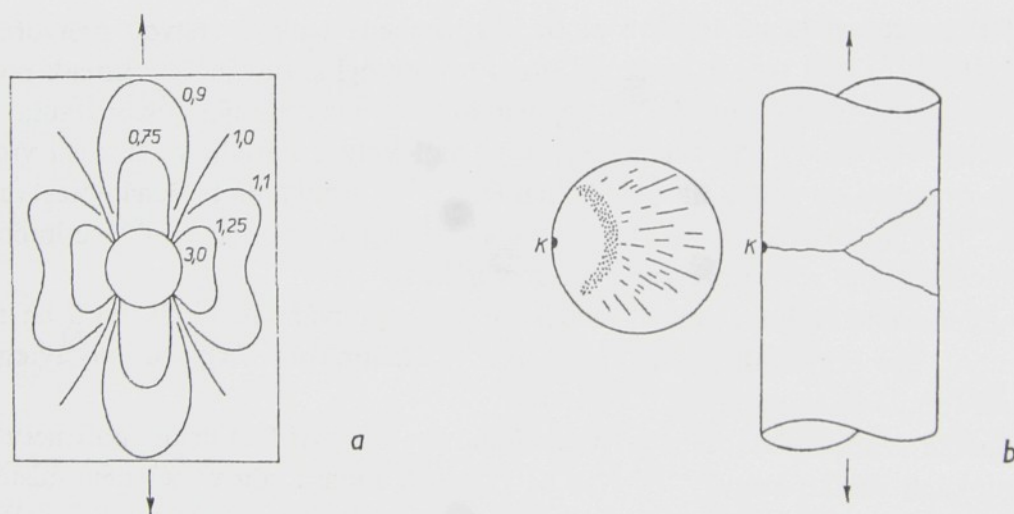
Obr. 9. Vznik reliéfové struktury

- a) Změna tvaru přechodů mezi různými lomovými oblastmi v závislosti na křehkosti, resp. tažnosti materiálu — schématické znázornění fiktivního materiálu se spojitě proměnnými mechanickými vlastnostmi (Jacoby, Cramer²⁹)
- b) Model parabolického biplanárního útvaru (Berry⁶²)



Obr. 7. Přetvořená vrstva na lomové ploše:

a) tvar vrcholu trhliny a přetvořené vrstvy polymethylmethakrylátu podle interferenčních měření (Kambour^{45,68}), b) diagram profilu přetvořené vrstvy a lomové plochy (Murray, Hull⁶), c) průběh optické tloušťky D přetvořené vrstvy na lomové ploše, měřený v ose kuželoččky (Lednický, Pelzbauer³⁵). Měřítko na obou osách jsou různá. r je vzdálenost od sekundárního centra lomu; 1 původní materiál, 2 přetvořená oblast, 3 přetvořená vrstva na lomové ploše, 4 trhlina. Čárkovaná šipka označuje směr šíření trhliny.



Obr. 8. Větvění lomu

a) Rozdělení napětí (složky rovnoběžné se směrem působící síly) v elastickém tělese kolem dutiny (Sternstein a spol.⁷³). Čísla udávají velikosti v jednotkách přiloženého napětí b) Schéma vzhledu lomové plochy a odpovídající směry šíření trhliny (Schwarzl, Staverman⁷⁴, podle⁹). Lomová trhlina se začíná šířit z bodu K. Směr působící síly je vyznačen šipkami

žování a podmínkách experimentu¹⁴. Výška h ostrých hran, které se vytvářejí při smykovém namáhání na rozhraní jednotlivých úrovní lomové plochy (srov. obr. 9d), je pro polymethylmethakrylát³ kolem $0,08 \mu\text{m}$.

4.4. Vznik lomových křivek

Nukleace sekundárních lomů před hlavní lomovou frontou, jež vede ke vzniku lomových křivek, je zároveň nepřímým důsledkem existence heterogenit nadmolekulární struktury materiálu. V nehomogenním poli napětí mohou vznikat (nebo pokud už existují, mohou se aktivovat) sekundární centra lomu ležící v místech, kam se ještě primární lomová fronta nerozšířila^{16,36}. Koncentrace napětí na nehomogenitách vzorku se superponuje s koncentrací napětí způsobenou blízkou lomovou frontou a způsobuje překročení meze pevnosti látky v místech, jež se stávají sekundárními centry lomu³². Z nich se kruhově šíří sekundární lomové fronty, které se po určitém čase setkají s primární lomovou frontou^{3,60}. Protože sekundární lomy se vytvářejí v nepříliš vzdálených rovinách rovnoběžných s rovinou primárního lomu, vzniká v místech vzájemného styku stupňovitý reliéf, jenž umožňuje tato místa styku pozorovat.

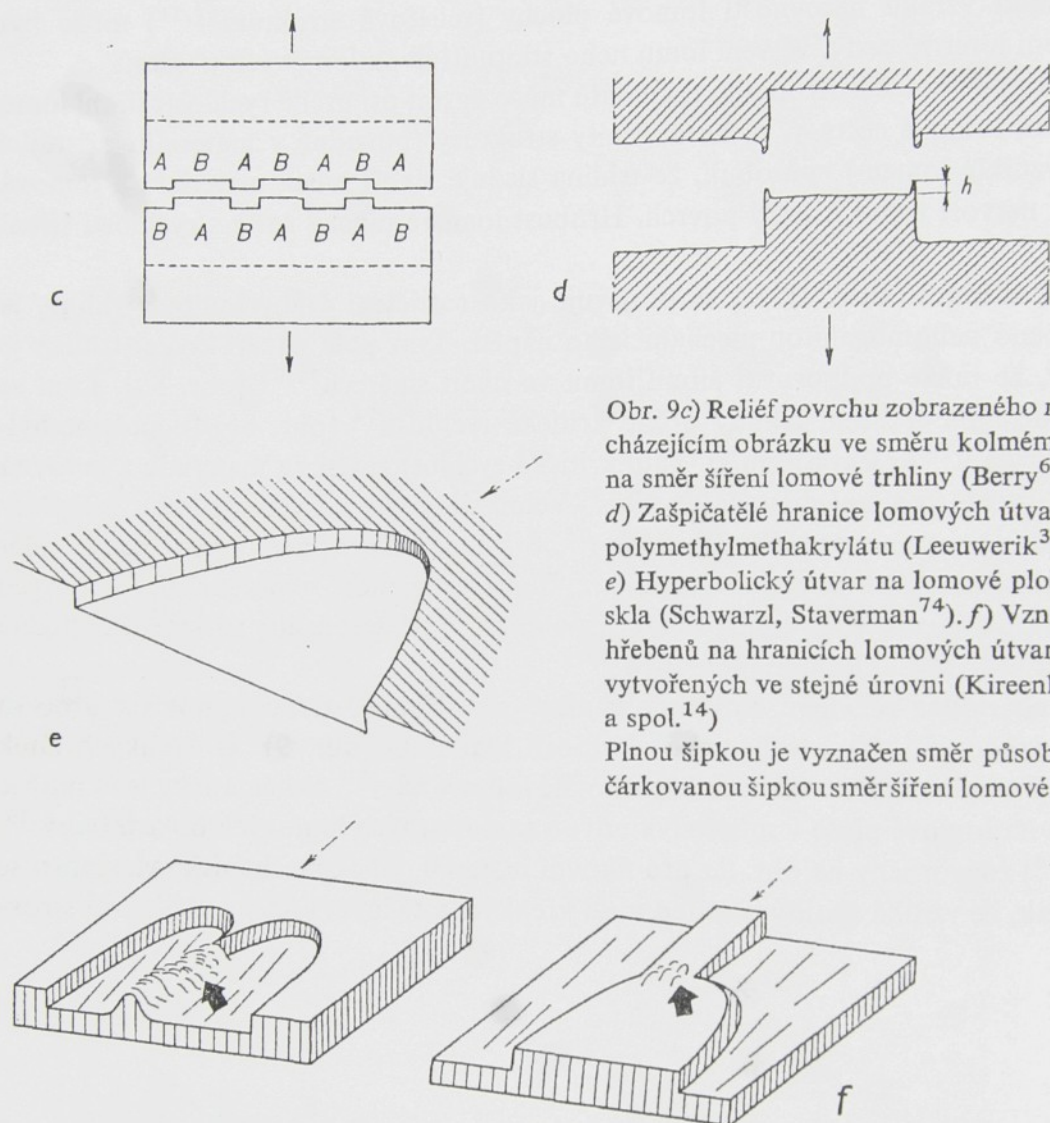
Na lomových plochách křehkých amorfních materiálů byly zjištěny různé typy lomových křivek. Velmi často byly pozorovány kuželosečky, jejichž ohniska jsou tvořena centry sekundárních lomů^{2,4,60}, obvykle paraboly nebo hyperboly^{2-4,16,29,74,77}. Byly však nalezeny i jiné tvary lomových křivek: přímky^{4,78}, uzavřené kapkovité útvary^{4,6,8,17} kruhové útvary^{6,77} a u skla^{2,23,32,76,79-82} a některých křehkých polymerů^{78,83} Wallnerovy linie.

Tvar lomových křivek závisí na tvaru fronty lomu, na hodnotách okamžitých rychlostí šíření primárního a sekundárního lomu a na časovém zpoždění začátku šíření obou lomových front^{3,78}. Předpokládejme, že primární lom se šíří z bodu P rychlostí v_1 a z bodu S s časovým zpožděním t_0 se šíří sekundární lom rychlostí v_2 (obr. 10a). Za předpokladů, že oba lomy se šíří isotropně v nepříliš vzdálených rovinách kolmých na směr působící síly a že rychlosti šíření lomů jsou nezávislé na čase, byla odvozena obecná rovnice tvaru lomových křivek⁷⁸. Rovnice závisí na třech parametrech d (vzdálenost center obou lomů), $V = v_1/v_2$, $a = d - v_1 t_0$ (aktivační vzdálenost, jež představuje vzdálenost fronty primárního lomu od centra sekundárního lomu S , při které se sekundární lom aktivuje, tj. v okamžiku $t = 0$); v polárních souřadnicích má tvar

$$\frac{\varrho^2}{d} (1 - V^2) - 2\varrho \left[V \left(1 - \frac{a}{d} \right) + \cos \varphi \right] + a \left(2 - \frac{a}{d} \right) = 0.$$

Z tvaru lomových křivek nelze nezávisle stanovit veličiny v_1 , v_2 , t_0 , je možno pouze vyjádřit hodnoty parametrů V , a ⁷⁸.

tura (obr. 9c, d) tedy vzniká také střetnutím dvou lomových trhlin, jež se obvykle šíří v různých rovinách⁶² (obr. 9e). Vznikají-li sekundární lomové fronty ve stejné rovině, vytvářejí se v oblasti jejich vzájemného styku hřebenovité profily odpovídající tvarem lomu tažných materiálů¹⁴ (obr. 9f).



Obr. 9c) Reliéf povrchu zobrazeného na předcházejícím obrázku ve směru kolmém na směr šíření lomové trhliny (Berry^{62,71})
d) Zašpičatělé hranice lomových útvarů polymethylmethakrylátu (Leeuwerik³)
e) Hyperbolický útvar na lomové ploše skla (Schwarzl, Staverman⁷⁴). f) Vznik hřebenů na hranicích lomových útvarů vytvořených ve stejné úrovni (Kireenko a spol.¹⁴)

Plnou šipkou je vyznačen směr působící síly, čárkovanou šipkou směr šíření lomové trhliny.

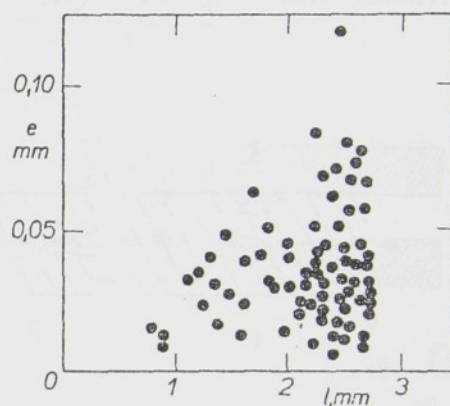
Reliéfová struktura je často výsledkem superposice všech tří uvažovaných vlivů a vzhled lomové plochy bývá značně komplikovaný. Zakřivení lomové fronty nebo větvení lomu v místě sekundárního centra lomu může způsobit vznik biplanárního lomového útvaru⁶² (obr. 9b), u kterého se trhlina ze sekundárního centra lomu šíří ve dvou různých rovinách. (Taková biplanarita však není podstatným rysem vzniku sekundárních lomů⁵⁴).

Je zřejmé, že vznik reliéfové struktury je způsoben velmi komplikovaným tvarem pole napětí, jež zahrnuje i smyková namáhání. Rozdíly úrovní jednotlivých částí lomové plochy^{3,14} jsou kolem $1/4$ až $1/2 \mu\text{m}$; tato veličina nezávisí na režimu zatě-

Kuželosečky na lomové ploše byly charakterizovány vzdáleností svých ohnisek od vrcholů³. Tyto parametry se u různých kuželoseček na téže lomové ploše značně liší (obr. 11). Uvedený parametr však nemá jednoznačnou fyzikální interpretaci; přesnější obraz o šíření lomu dávají parametry V , a a d , z nichž každý charakterizuje určitý rys lomového procesu⁷⁸.

Kritičnost defektů se dá posuzovat z hodnoty aktivační vzdálenosti a ⁷⁸, spíše než z doby zpoždění lomu resp. vzdálenosti vrcholu lomové křivky od sekundárního centra⁴. Z poměru rychlostí V a hodnot ostatních parametrů (a , d) u následných lomů lze soudit na změnu rychlosti šíření lomové trhliny⁷⁸. Hustota výskytu center sekundárních lomů vznikajících ze slabých míst nebo mikrotrhlin^{3,85}, charakterizovaná

Obr. 11. Distribuce parametrů kuželoseček na jedné lomové ploše: vzdálenost e ohniska od vrcholu v závislosti na vzdálenosti l sekundárního centra lomu od počátečního centra, ze kterého se trhlina šíří materiálem (Leeuwerik³)

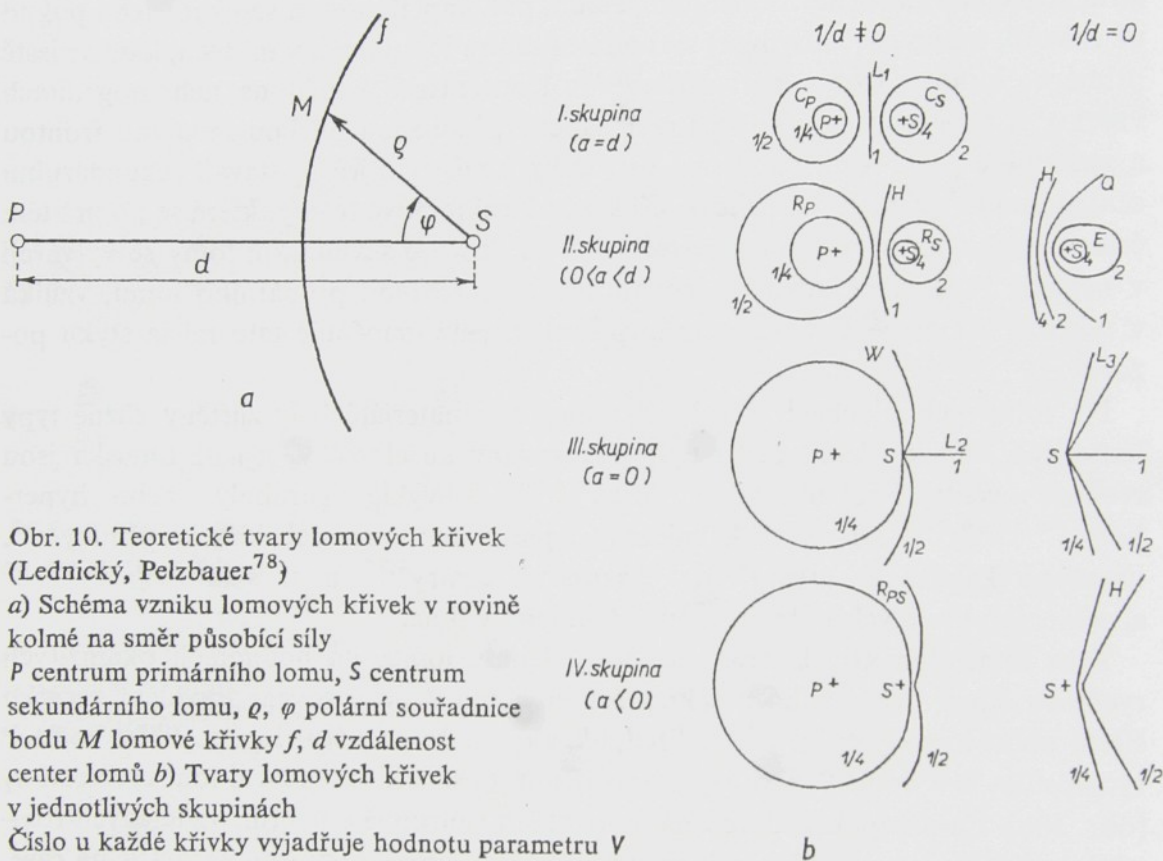


hodnotami parametru d ⁷⁸, roste se vzdáleností od primárního centra lomu až do maxima, jehož je dosaženo v přechodové oblasti³. Rostoucí obsah plastifikátoru a klesající molekulová váha polymeru hustotu výskytu center sekundárních lomů zvyšují³. Pro polymethylmethakrylát obsahující 4% dibutylftalátu je maximální hustota 500 center/mm². Z hrubosti reliéfu bylo odhadnuto³, že objemová koncentrace je asi 10⁶ center/mm³. Hustota výskytu sekundárních center spolu s tvarem lomových křivek mohou být považovány za indikaci úrovně napětí při lomu¹⁶.

Každé kuželosečce na lomové ploše se dá přiřadit trhlina jako zdroj lomu¹¹. Přetvořená vrstva v oblasti kuželosečky splňuje všechny zákonitosti uvedené dříve^{18,35,54} (srov. odst. 4.2.). Její tloušťka se mění pozvolněji ve směru šíření lomu než ve směru opačném^{35,54}.

Lomové obrazce tvaru kuželoseček nejsou charakteristické pouze pro makromolekulární látky. Z obecných úvah o vzniku sekundárních lomů⁷⁸ a z pozorování jejich výskytu i u nepolymerních materiálů⁸⁶ je zřejmé, že se mohou vyskytovat bez ohledu na materiál v těch případech, dochází-li při trhání k deformaci materiálu před primární lomovou frontou.

Tvary možných lomových křivek byly klasifikovány do čtyř skupin podle hodnot, kterých nabývá parametr a (obr. 10b). Typ křivek v jednotlivých skupinách závisí na hodnotách parametru V . Řešení některých speciálních případů obecné rovnice lomových křivek⁷⁸ dávají stejné výsledky jako vyjádření tvaru křivek v kartézských souřadnicích publikované dříve: je-li $v_1 = v_2$ ($V = 1$)^{4,74} nebo $1/d = 0$ ³² (přímková primární lomová fronta), mají lomové křivky tvar hyperboly, paraboly nebo elipsy. Lomové křivky tvaru kružnice se vytvářejí při současném vzniku dvou lomových procesů ($V \neq 1$). Křivky uzavřené kolem S se vytvářejí při $V > 1$ ($v_1 > v_2$), křivky uzavřené kolem P při $V < 1$ a $1/d \neq 0$. Wallnerova linie je křivka uzavřená kolem P , vznikající při nulové aktivační vzdálenosti, jež je charakteristická pro křehké materiály⁷⁸.



Obr. 10. Teoretické tvary lomových křivek (Lednický, Pelzbauer⁷⁸)

a) Schéma vzniku lomových křivek v rovině kolmé na směr působící síly

P centrum primárního lomu, S centrum sekundárního lomu, r, φ polární souřadnice bodu M lomové křivky f , d vzdálenost center lomů b) Tvary lomových křivek v jednotlivých skupinách

Číslo u každé křivky vyjadřuje hodnotu parametru V

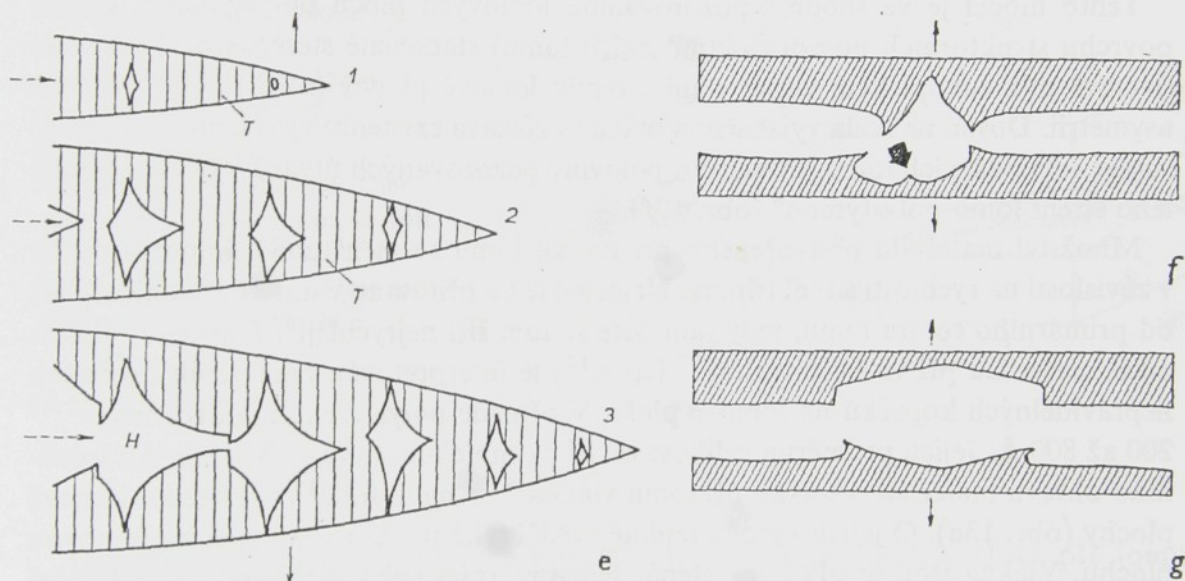
Velká písmena označují typ lomové křivky:

R uzavřená křivka, C kružnice, H hyperbola, Q parabola, E elipsa, L přímka, W Wallnerova linie

Indexy označují centra lomu P, S , kolem nichž se křivka uzavírá, číselné indexy označují typ přímek (1 — osa symetrie úsečky PS , 2 — polopřímka $\varphi = \pi$, 3 — dvě polopřímky $\varphi = \pm \text{konst.}$)

Stejné rychlosti šíření lomových front byly v mezích chyb měření zjištěny pouze u polymethylmethakrylátu⁴; obecně nejsou rychlosti šíření jednotlivých lomových front stejné^{4,78} a někdy závisí i na čase^{4,78,84}. Většina průsečnic lomových front se od tvaru kuželoseček poněkud odchyluje³.

Jedna skupina modelů (obr. 12a, b, c, d) vychází z toho, že lom se začíná šířit z prázdných míst vzniklých kolem nehomogenit na rozhraní přetvořené oblasti a původního neporušeného materiálu: Z nehomogenit (původně ve vzorku existujících nebo lomem iniciovaných) se v přetvořených oblastech vyvíjejí prázdná místa (void). S rostoucím mechanickým namáháním dále rostou a spojují se v rovinné dutiny, jejichž tloušťka je rovna tloušťce přetvořené oblasti. Po dosažení kritické velikosti se planární dutina začíná šířit jako trhlina (crack), a to skrz přetvořené oblasti. Dutiny vzniklé z přetvořených oblastí v jiné části materiálu mohou ovlivňovat šíření primární trhliny nebo způsobit vznik sekundárních lomů. V přetvořených oblastech způsobuje šíření trhliny lokální adiabatický ohřev materiálu⁸⁹. Teplota se zde zvyšuje v průměru o 450 °K; při vyšších rychlostech šíření trhliny je vzrůst teploty menší (měřeno u polymethylmethakrylátu⁵²). Výsledkem pokračujícího mechanického namáhání ohřátého materiálu jsou pak dlouhá vlákna vytažená z lomové plochy. Katastrofické šíření lomu má za následek jeho větvení.

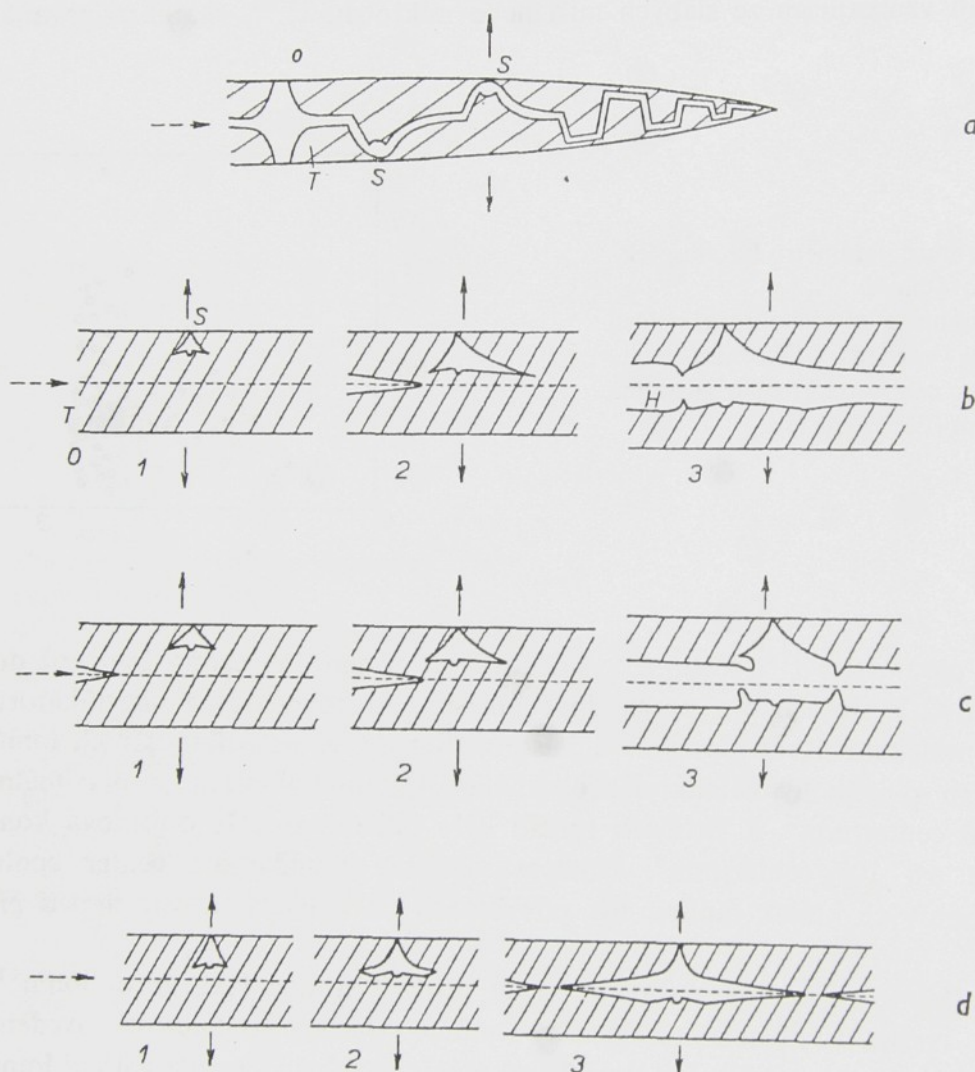


Obr. 12. Schéma vzniku a šíření sekundárních lomových trhlin v přetvořené oblasti (Lednický, Pelzbauer³⁵) (e), tvary průřezů odpovídajících sekundárních lomových útvarů stanovené ze stereoskopických elektronově mikroskopických fotografií: z oblasti pomalého (f) a rychlého šíření lomu (g) (Bird a spol.⁸; širokou šipkou je označena vyvýšenina v centru sekundárního lomu) Směr deformace je označen plnými šipkami, směr šíření trhliny čárkovanými šipkami. O představuje původní materiál, T přetvořenou oblast, H trhlínu, S jsou centra sekundárních lomů. Čísla označují pořadí jednotlivých stadií lomového procesu

Parabolické, kruhové, případně kapkovité útvary na lomové ploše vznikají tedy šířením trhliny v jedné přetvořené oblasti^{18,35}. Interpretace vzniku těchto útvarů na lomové ploše⁶, schematicky znázorněná na obr. 12b, c, d, však nerespektuje plně

4.5. Modely vzniku strukturních útvarů na lomové ploše

Z povrchové energie lomové plochy byly vypočteny teoretické hodnoty velikosti trhlin, které způsobují vznik samostatně se šířícího lomu^{18,87}. Protože však v materiálu nebyly žádné pre-existující trhliny nalezeny, dá se soudit, že kritická trhlina vzniká teprve působením mechanického napětí¹⁸. Trhlina se prostřednictvím sekundárních lomových procesů šíří v jedné přetvořené oblasti⁸⁸. Byly proto vypracovány modely vzniku a šíření lomu, jež respektují tuto skutečnost zároveň s mechanismem přetváření materiálu a vytvořením přetvořené vrstvy na lomové ploše. Neuvažovala se však interference dvou přetvořených oblastí, jež vede ke vzniku velmi hrubého reliéfu (v drsné oblasti lomové plochy).



Obr. 12. Mechanismus vzniku lomu: Šíření sekundárních lomů ze zdrojů na hranicích přetvořené oblasti (Murray a Hull¹⁸) (a), schématické znázornění vzniku parabolického (b), kapkovitého (uzavřeného) (c) a kruhového útvaru na lomové ploše (d) (Murray, Hull⁶)

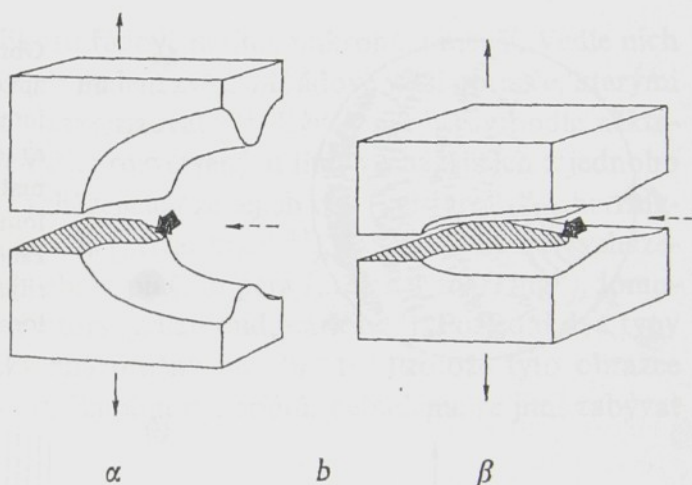
Vysvětlení vzniku drobných nerovností povrchu je konsistentní s představou šíření lomové trhliny v přetvořené oblasti. Je zřejmé, že velikost hrbolků ukazuje na velikost mikroheterogenit, které buď existují v původním materiálu, nebo vznikají v průběhu lomového procesu.

Obr. 13. Vznik hrbolků na lomové ploše
a) neorientované hrbolky vzniklé relaxací vytažených vláken (Haward, Brough²⁷; čísla označují jednotlivá stadia)

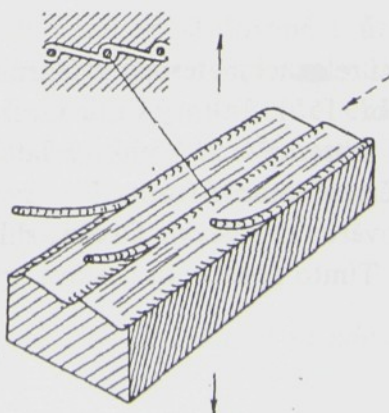
b) nerovnosti (hrbolky) orientované ve směru šíření lokálního lomu (Bird a spol.¹⁷):

α) pomalá trhlina tažnějšího materiálu, β) rychlá trhlina křehkého materiálu

Plnou šipkou je vyznačen směr působící síly, čárkovanou šipkou směr postupu lomové trhliny; široká šipka označuje oblast zpoždění postupu lomové trhliny



U některých materiálů (polykarbonát²⁹, epoxidové pryskyřice⁹⁰) se při lomu vytvářejí vlákna poměrně velkých rozměrů (zřetelně pozorovatelná²⁹ už při zvětšení $4\times$) orientovaná ve směru lomu. Jejich vznik byl interpretován vyštípnutím při setkání sousedních lomových front šířících se v různých rovinách²⁹ (obr. 14).



Obr. 14. Vznik vláken na lomové ploše vyštípnutím (Jacoby, Cramer²⁹)

Plnou šipkou je vyznačen směr působící síly, čárkovanou šipkou směr postupu lomové trhliny

později změřený³⁵ skutečný profil optické tloušťky přetvořené vrstvy na obou přilehlých lomových plochách.

Proto byl pro vznik sekundárních lomů polymethylmethakrylátu navržen jiný model³⁵ (obr. 12e), který předpokládá iniciaci sekundárních lomů na dutinách uvnitř přetvořené oblasti a respektuje skutečný profil optické tloušťky přetvořené vrstvy: Při rozvoji přetvořené oblasti se dutiny trhají ve směrech maximální koncentrace napětí (jež jsou totožné se směry šíření přetvořené oblasti) a na jiných místech se postupně tvoří dutiny nové. Šíření sekundární lomové trhliny je doprovázeno pokračujícím dlužením, tedy růstem tloušťky přetvořené oblasti. Porušením celistvosti vzorku postupující hlavní lomovou trhlinou se působící silové pole deformuje. Důsledkem je pak asymetrie profilu tloušťky přetvořené vrstvy vzhledem k centru sekundárního lomu, která se ve větších vzdálenostech od tohoto centra projevuje mírnějším vzestupem optické tloušťky ve směru šíření lomu. Vzniklá dvojice lomových ploch se vzájemně nereplikuje (výstupkům na jedné ploše neodpovídají vždy dutiny na ploše druhé). Vzhledem k náhodnému rozložení dutin se sekundární lomy nesetkávají ve stejných úrovních a na hranicích jednotlivých lomových oblastí pozorujeme stupňovitý reliéf.

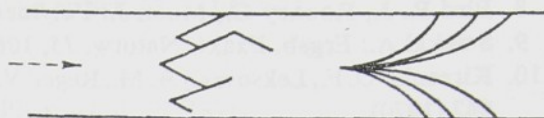
Tento model je ve shodě s pozorováními lomových ploch polystyrenu⁸. Profily povrchu strukturních útvarů (sekundárních lomů) stanovené stereoskopickým elektronově mikroskopickým pozorováním replik lomové plochy (obr. 12f, g) vykazují asymetrii. Dosud ne zcela vyjasněnou otázkou zůstává existence vyvýšeniny v místech center sekundárních lomů přibližně u poloviny pozorovaných útvarů v oblasti pomaleho šíření lomu polystyrenu⁸ (obr. 12f).

Množství materiálu přetvořeného při vzniku lomu se mění podél lomové plochy v závislosti na rychlosti šíření trhliny. Nejméně je ho přítomno v místech vzdálenějších od primárního centra lomu, tedy tam, kde se lom šíří nejrychleji⁸. Plasticou deformací materiálu při vrcholu trhliny²⁷ (srov.¹⁸) je interpretován také vznik drobných nepravidelných kopečků na lomové ploše. V případě polystyrenu mají rozměry^{17,27} 200 až 800 Å. Jejich průměrná velikost závisí na molekulové váze. V důsledku lokálního ohřevu materiálu vznikají při lomu vlákna^{18,27} nebo folie²⁷ vytažené z lomové plochy (obr. 13a). O jejich vysoké teplotě svědčí také to, že padají zpět na lomovou plochu. Vlákna jsou někdy i zapletená. Jejich relaxací nebo zahřátím při replikační technice¹⁷ vznikají zaoblené hrbolky na lomové ploše.

Kromě těchto neorientovaných hrbolků vznikají na lomové ploše nerovnosti, jež jsou zřetelně orientovány ve směru šíření lokální lomové fronty. Jedná-li se o útvary pozorovatelné optickým mikroskopem (velikost řádově jednotky mikronů), lze jejich vznik vysvětlit šířením lomu v různých rovinách (viz odst. 4.3.). Vznik orientovaných hrbolků o rozměrech řádově stovky Å byl vysvětlen heterogenitou mechanického chování¹⁷: V mikrooblastech materiálu, kde se více uplatňuje plastická deformace, je materiál tažnější a k jeho přetržení dochází až při větších deformacích, zatímco v okolních křehčích oblastech se materiál přetrhne už dříve (obr. 13b), což vede ke vzniku nerovností lomové plochy orientovaných ve směru šíření lomu.

Relaxací materiálu během odlehčení se vysvětluje i vznik unavových proužků^{21,29,76,93,94} (fatigue striation), projevujících se na lomových plochách únavových lomů rovněž jako koncentrické povrchové značky. Představují stopy postupu lomové fronty během jednotlivých zatěžovacích cyklů. Zpomalením postupu sekundárních lomů jsou interpretovány také kruhové útvary kolem ohnisek kuželoseček na lomové ploše⁶⁰.

Obr. 16. Kosočtvercové obrazce a obrazce podoby peří na lomové ploše (Andrews³²)
Čárkovanou šipkou je označen směr šíření lomu



4.7. Další obrazce na lomové ploše

Dosud probírané útvary měly velikosti řádově desítek mikronů a menší. Vedle nich lze na lomových plochách pozorovat při malém zvětšení řádově větší obrazce, kterými je možno lomové chování zhruba charakterizovat^{2,32}. Bývají nazývány podle některých typických uspořádání lomových čar: rozvětvených linií vycházejících z jednoho místa („scallops“), paralelních čar vycházejících ze jejich osy („chevrons“, „herring-bones“), čar, jež se rozvětvují nebo spojují („river lines“³¹), zakřivených čar vycházejících z jedné linie a připomínajících obraz ptačího péra („feather marking“), lomových čar, jež vytvářejí kosočtvercové vzory („diamond marking“). Poslední dva typy lomových obrazců jsou schematicky znázorněny na obr. 16. Protože tyto obrazce nejsou specifické pro námi sledovanou skupinu materiálů, nebudeme se jimi zabývat podrobněji.

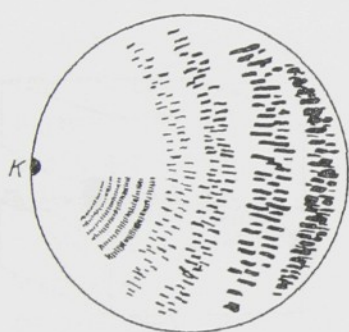
5. Závěr

V práci jsou shrnuty poznatky o morfologii lomových ploch křehkých lomů amorfních polymerů a diskutovány otázky iniciace a šíření lomu. Nejvíce pozornosti bylo věnováno problémům interpretace strukturních útvarů, jež se na lomových plochách vyskytují a jež dosud nejsou vysvětleny adekvátním mechanismem vzniku. Ukazuje se, že přes poměrně značný rozsah prací ve sledovaném úzkém oboru existuje stále řada nejasností i v kvalitativním hodnocení pozorovaných efektů. Kvantitativní postižení pozorovaných jevů zahrnující i strukturní charakteristiky materiálů bude pravděpodobně náročné na teoretické zpracování jednotlivých procesů, jež se při lomu uplatňují (přetváření materiálu, nukleace sekundárních lomů atd.), může však podstatnou měrou přispět k poznání a využití pevnosti polymerních materiálů.

Děkuji Ing. P. Kratochvílovi DrSc za četné diskuse týkající se zde sledovaných problémů a za věcné připomínky k této práci.

4.6. Nerovnoměrné šíření lomové fronty

V úvahách o tvaru lomových křivek se předpokládalo, že lomové fronty se šíří isotropně a konstantní rychlostí (odst. 4.4.). Tyto předpoklady však ve skutečnosti nemusí být splněny. Anisotropie materiálu bývá způsobena nejčastěji heterogenitou materiálu v makroskopickém měřítku nebo makroskopickými defekty²⁹. Nerovnoměrnost postupu lomové fronty se nejčastěji projevuje jako zrychlení a zpomalení lomové fronty (stick – slip behaviour). V tomto případě na lomové ploše vzniká „koncentrický“ systém lomových obrazců³² (obr. 15a). Čáry (hesitation lines), jejichž vzájemné vzdálenosti rostou se vzdáleností od centra primárního lomu³² a jež mapují zároveň postup lomové fronty, svědčí o změně reliéfu lomové plochy a tedy i o změně parametrů lomu. Vznik takových lomových čar je vysvětlován dvěma způsoby podle charakteru materiálu. U tažnějších látek nastává (pravděpodobně vlivem interakce působícího napětí s podélnými napěťovými vlnami vzniklými při vytvoření trhliny²⁹) periodická změna působící síly (a tedy i rychlosti šíření trhliny⁹¹),

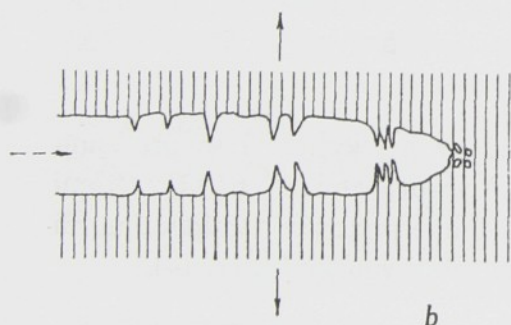


a

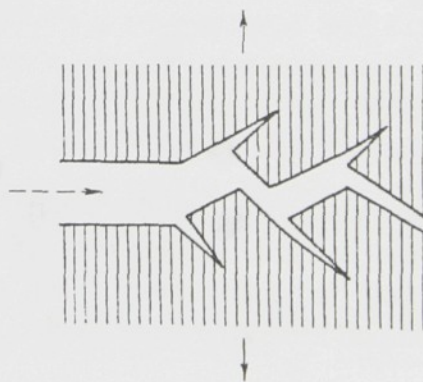
Obr. 15. Vznik koncentrických systémů čar způsobených nerovnoměrným postupem lomové fronty

a) lomová plocha, b) vznik čar vydloužením materiálu, c) vznik čar „podříznutím“ lomové fronty (podle Andrewse³²)

Plnou šipkou je označen směr působící síly, čárkovanou šipkou směr postupu lomové fronty. K je primární centrum lomu



b



c

umožňující relaxaci materiálu vytažením vrstvy z lomové plochy⁹² nebo z přetvořené oblasti (obr. 15b). Takový druh vzniklých pruhů byl nazván makrelovitým vzorem (mackerel pattern)⁹². U křehkých látek, vzroste-li dostatečně rychlost šíření trhliny, nastane větvení lomové fronty. Tím se spotřebuje část energie, růst trhliny se zpomalí a v jedné větvi až zastaví. Druhá trhlina se zrychluje, až dojde k jejímu opětovnému větvení³². Tímto způsobem nastává „podříznutí“ lomové fronty (obr. 15c).

40. Lebedev G. A., Kuvšinšij E. V.: Fizika tverdogo tela 3, 2672 (1961).
41. Bessonov M. I., Kuvšinšij E. V.: Fizika tverdogo tela 3, 1314 (1961).
42. Kambour R. P.: J. Polymer Sci. A, 2, 4159 (1964).
43. Kambour R. P.: Polymer 5, 143 (1964).
44. Kambour R. P.: Polymer Preprints 2, 1508 (1967).
45. Kambour R. P.: Appl. Polymer Symposia No. 7, 215 (1968).
46. Kambour R. P., Holik A. S.: J. Polymer Sci. A-2, 7, 1393 (1969).
47. Kambour R. P., Russell R. R.: Polymer 12, 237 (1971).
48. Berry J. P.: J. Polymer Sci. 50, 107 (1961); J. Polymer Sci. 50, 313 (1961).
49. Gent A. N.: J. Mater. Sci. 5, 925 (1970).
50. Bevis M., Hull D.: J. Mater. Sci. 5, 983 (1970).
51. Wang T. T., Matsuo M., Kwei T. K.: J. Appl. Phys. 42, 4188 (1971).
52. Fox P. G., Fuller K. N. G.: Nature 234, 13 (1971).
53. Beardmore P., Rabinowitz S.: J. Mater. Sci. 6, 80 (1971).
54. Kambour R. P.: J. Polymer Sci. A, 3, 1713 (1965).
55. Matsuo M.: Polymer Eng. Sci. 9, 206 (1969).
56. Žurkov S. N., Kuksenko V. S., Slucker A. I.: Fizika tverdogo tela 11, 296 (1969).
57. Gezalov M., Kuksenko V., Ryskin V., Slucker A.: Mechanika polimerov No. 6, 1013 (1971).
58. Zboržil L., Ainbinder S., Vetehtin V., Slucker A., Alksne K., Petrov A., Dzenis A.: Mechanika polimerov No. 5, 917 (1971).
59. Berry J. P.: Nature 185, 91 (1960).
60. Berry J. P.: v knize *Fracture processes in polymeric solids*, str. 195. (Rosen B., Ed.). J. Wiley, New York 1964.
61. Higuchi M.: Rep. Research Inst. Appl. Mech., Kyuchu University, IV., No. 24 (1958).
62. Berry J. P.: J. Appl. Phys. 33, 1741 (1962).
63. Newman S. B., Wolock I.: v knize *Adhesion and cohesion*, str. 218. Proc. symp. on adhesion and cohesion, Warren, Michigan 1961. (Weiss P., Ed.). Elsevier, Amsterdam 1962.
64. Berry J. P.: J. Polymer Sci. A, 3, 2027 (1965).
65. Kambour R. P.: J. Polymer Sci. A-2, 4, 17 (1966).
66. Berry J. P.: J. Polymer Sci. A, 1, 993 (1963).
67. Kambour R. P.: J. Polymer Sci. A, 2, 4165 (1964).
68. Kambour R. P.: J. Polymer Sci. A-2, 4, 349 (1966).
69. Van Den Boogaart A.: Phys. Basis of Yield and Fracture, (str. 167). Conf. Proc., Oxford 1966.
70. Bessonov M. I., Kuvšinšij E. V.: Fizika tverdogo tela 3, 607 (1961).
71. Berry J. P.: J. Polymer Sci. C, 3, 91 (1963).
72. Yoffe E. H.: Phil. Mag. 42, 739 (1951).
73. Sternstein S. S., Ongchin L., Silverman A.: Appl. Polym. Symp. 7, 175 (1968).
74. Schwarzl F., Staverman A. J.: v knize Stuart H. A.: *Die Physik der Hochpolymeren*, Bd. IV., str. 165. Springer, Berlin 1956.
75. Curtis J. W.: J. Phys. D: Applied Physics 3, 1413 (1970).
76. Phillips A., Kerlins V., Whiteson B. W.: *Electron Fractography Handbook*; Air Force Material Laboratory, Technical Report ML TDR 64 416, Dayton 1965.
77. Doyle M. J., Maranci A., Orowan E., Stork S. T.: Proc. Roy. Soc. Lond. A, 329, 137 (1972).
78. F. Lednický, Z. Pelzbauer: Conf. on General principles of rheology, Praha 1972; Intern. J. Polymeric Mater. 2, 149 (1973).
79. Wallner H.: Z. Physik 114, 368 (1939).
80. Smekal A. G.: Acta Physica Austriaca 7, 110 (1953).
81. Andrews E. H.: J. Appl. Phys. 30, 740 (1959).
82. Newman S. B.: Polymer Eng. Sci. 6, 159 (1965).

Literatura

1. Vincent P. I.: *Encyclopedia of polymer science and technology*, Vol. 7, str. 261—360. J. Wiley, New York 1967.
2. Wolock I., Newman S. B.: v knize *Fracture processes in polymeric solids*, str. 235. (Rosen B., Ed.), J. Wiley, New York 1964.
3. Leeuwerik Ir. J.: *Rheologica Acta* 2, 10 (1962).
4. Regel' V. R.: *Žurnal tehničkoj fiziki* 21, 287 (1951).
5. Regel' V. R., Nedošivin Ju. N.: *Žurnal tehničkoj fiziki* 23, 1333 (1953).
6. Murray J., Hull D.: *J. Polymer Sci. A-2*, 8, 1521 (1970).
7. Rehage G., Goldbach G.: *Angew. Makromol. Chem.* 1, 125 (1967).
8. Bird R. J., Rooney G., Mann J.: *Polymer* 12, 742 (1971).
9. Smekal A.: *Ergeb. Exakt. Naturw.* 15, 106 (1936); *Glastechn. Ber.* 23, 57 (1950).
10. Kireenko O. F., Leksovskij A. M., Regel' V. R., Tomaševskij E. E.: *Mechanika polimerov* No 5, 842 (1970).
11. Wolock I., Kies J., Newman S. B.: v knize *Fracture*, str. 250, (Averbach B. L., Felbeck D. K., Hahn G. T., Thomas D. A., Eds.). J. Wiley, New York 1959.
12. Johnson J. W., Holloway D. G.: *Phil. Mag.* 14, 731 (1966).
13. Finkel' V. M.: *Fizika razrušenija*. Metalurgija, Moskva 1970.
14. Kireenko O. F., Leksovskij A. M., Regel' V. R.: *Mechanika polimerov* No 1, 52 (1966).
15. Kireenko O. F., Leksovskij A. M., Regel' V. R.: *Mechanika polimerov* No 5, 869 (1971).
16. Beardmore P., Fellers J.: *Mater. Sci. Eng.* 5, 120 (1969).
17. Bird R. J., Mann J., Pogany G., Rooney G.: *Polymer* 7, 307 (1966).
18. Murray J., Hull D.: *Polymer* 10, 451 (1969).
19. Cotterell B.: *Applied Materials Research* 4, 227 (1965).
20. Kireenko O. F., Leksovskij A. M., Regel' V. R.: *Mechanika polimerov* No. 2, 232 (1971).
21. Feltner C. E.: *J. Appl. Phys.* 38, 3576 (1967).
22. Murray J., Hull D.: *J. Mater. Sci.* 6, 1277 (1971).
23. Schardin H.: v knize *Fracture*, str. 297. (Averbach B. L., Felbeck D. K., Hahn G. T., Thomas D. A., Eds.). J. Wiley, New York 1959.
24. Bluhm J. I.: v knize *Fracture*, Vol. 5. (Liebowitz H., Ed.). Academic Press, New York 1969.
25. Broutman L. J., McGarry F. J.: *J. Appl. Polymer Sci.* 9, 589 (1965).
26. Tolmačeva M. H., Raevskij V. G., Pirko T. A., Gul' V. E.: *Mechanika polimerov* No. 2, 257 (1969).
27. Haward R. N., Brough I.: *Polymer* 10, 724 (1969).
28. Newman S. B., Wolock I.: *J. Appl. Phys.* 29, 49 (1958).
29. Jacoby G., Cramer Ch.: *Rheologica Acta* 7, 23 (1968).
30. Keller A.: *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 282, 134 (1964).
31. Pugh S. F.: *Brit. J. Appl. Phys.* 18, 129 (1967).
32. Andrews E. H.: *Fracture in polymers*. Oliver & Boyd, London 1968.
33. Feltner C. E.: *Theoretical and applied mechanics report*, No. 224 (1962). University of Illinois, Urbana, Illinois.
34. Mann J., Bird R. J., Rooney G.: *Makromol. Chem.* 90, 207 (1966).
35. Lednický F., Pelzbauer Z.: IUPAC Microsymposium "Morphology of Polymers", Praha 1971; *J. Polymer Sci.* 38, 375 (1972).
36. Murray J., Hull D.: *J. Polymer Sci. B*, 8, 159 (1970).
37. Agranat M. B., Novikov H. P., Judin Ju. I., Jampolskij P. A.: *Fizika tverdogo tela* 12, 924 (1970).
38. Rabinowitz S., Beardmore P.: *Critical reviews in macromolecular sciences* 1, 1 (1972).
39. Spurr O. K., Jr., Niegisch W. D.: *J. Appl. Polymer Sci.* 6, 585 (1962).

DETERMINATION OF THE OPTICAL THICKNESS OF POLYMER FRACTURE SURFACE LAYERS FROM INTERFERENCE PHENOMENA

Z. PELZBAUER, F. LEDNICKÝ

Institute of Macromolecular Chemistry, Czechosl. Acad. Sci., Prague)*

Optical thickness of thin transparent layers was determined from the extinction condition for the interference of monochromatic light on the layer. Several ways have been suggested for the determination of the order of interference of the extinction fringes, based on the fringe shifts with the wavelength. The method has proved useful in the determination of the optical thickness of the fracture surface layer of polymers, but the range of its possible applications is wider.

1. INTRODUCTION

It is well known that rainbow colours often occur on the fracture surface layer of the polymer, and that they are produced by the interference of monochromatic light on the surface layer in which the polymer has been structurally changed due to the fracture [1]. However important the quantitative evaluation of the optical thickness of this layer is for the interpretation of the fracture mechanism, it has been carried out only sporadically [2] as yet. This fact can be attributed to the difficulties arising in connection with the determination of the orders of interference. Generally, dark fringes (the so-called Newton's fringes of the same thickness) are used for the optical thickness determination of the nonuniform layers. These extinction fringes do appear on the layer in the parallel incident beam of monochromatic light in those places where the path difference of the beam reflected from the upper and lower boundaries of the layer fulfils the extinction condition. If this condition, the wavelength and the order of interference of the fringe are known, it is easy to calculate the optical thickness in the place where the fringe is seen [3]. In the case of a layer having the shape of a regular wedge, the determination of the orders of interference does not cause any difficulties since the first fringe near the edge of the wedge corresponds to the first order, and each following one corresponds successively to a higher order. If, however, the layer has a nonuniform profile, the succession of the orders of interference of the successive fringes need not be a regular one, nor is the localization of the fringe of the first order unambiguous. A certain help can be seen in the so-called "hot-scratch" treatment [2], which, owing to the formation of an artificial wedge during thermal relaxation of the polymer layer in the place of scratching allows to determine the order of the respective extinction fringe. However, the structure of the layer is changed by this procedure and the method does not permit the measurement of the optical thickness in arbitrary places.

*) *Na Petřínách 1888, Praha 6, Czechoslovakia.*

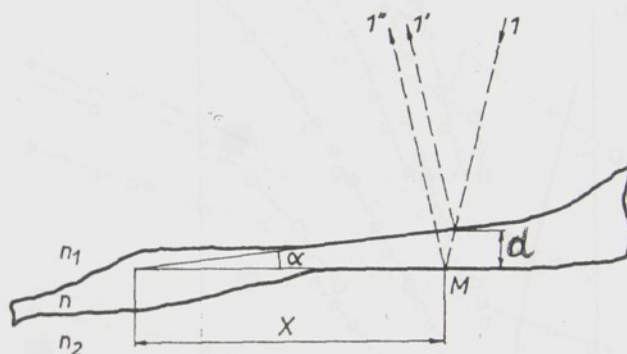
83. Rosenfield A. R., Mincer O. N.: J. Polymer Sci. C, 32, 283 (1971).
84. Korabelnikov Ju., Freidin A.: Mechanika polimerov No. 5, 904 (1971).
85. Staverman A. J.: Proc. Roy. Soc. Lond. A, 282, 115 (1964).
86. Kies J. A., Sullivan A. M., Irwin G. R.: J. Appl. Phys. 21, 716 (1950).
87. Bragaw C. G.: Polymer Preprints 11, 368 (1970).
88. Argon A. S.: Conf. General principles of rheology, Praha 1972.
89. Kambour R. P., Barker R. E., Jr.: J. Polymer Sci. A-2, 4, 359 (1966).
90. Pelzbauer Z.: ÚMCH ČSAV Praha, nepublikované výsledky.
91. Kireenko O. F., Marichin V. A., Mjasnikova L. P.: Mechanika polimerov No. 4, 645 (1971).
92. Murray J., Hull D.: J. Polymer Sci. A-2, 8, 583 (1970).
93. Havlíček V., Zilvar V.: J. Macromol. Sci. — Phys. B, 5, 317 (1971).
94. Beardmore P., Rabinowitz S.: J. Materials Sci. 7, 720 (1972).

In the present communication, a general method derived from Newton's interference theory has been described for assignment of the orders of interference to fringes of the same thickness on a layer of an arbitrary profile. Use is made of the differences in the shifts of fringes of different orders with the change in the light wavelength; at the same time, the shift allows to determine the thickness practically in any place of the layer. Although the method has been worked out for the characterization of thin polymer layers, its applicability has a general character.

2. CALCULATION OF THE OPTICAL THICKNESS

Let us consider a nonuniform layer having a refractive index n and adjacent to the media having refractive indices n_1 and n_2 (Fig. 1). In any measured place M the layer can be approximated by a wedge making the angle α . Let a parallel beam of light

Fig. 1. Light interference on a thin layer approximated in the point M by a small-angle wedge. x is the distance of the point M from the edge of the wedge, d is layer thickness, n , n_1 , n_2 are refractive indices of the layer and the surrounding media, respectively; 1 is the incident beam, 1', 1'' are reflected beams.



having a wavelength λ be incident on this layer. The path difference δ between the beams 1' and 1'' reflected from the upper and lower boundaries of the layer is given by an approximative relationship for low α and perpendicular incident beams [3]:

$$(1) \quad \delta = 2nd = 2D,$$

where d is the geometrical and D is the optical thickness of the layer in the place M . The reflected beams interfere with each other and the extinction of light occurs in those places of the wedge where the path difference fulfils the extinction condition. In case that for the refractive indices the relationship $n_2 > n > n_1 = 1$ is valid (that is the case of the crazed fracture surface layer of polymers [3]), δ must satisfy the condition

$$(2) \quad \delta = (2k + 1) \lambda / 2,$$

k being the order of interference. The optical thickness in places with the extinction fringes is then given by

$$(3) \quad D = (2k + 1) \lambda / 4.$$

For the wedge layer, the following dependence of the position, x , of the extinction

for the individual fringes depending on their position x must be continuous over the whole interval of x . With increasing error in the estimation of the orders Δk the discontinuity ΔD also increases, as can be seen from Figs. 2 and 3, illustrating the results of measurements of polymer layers under a microscope. A correct estimate of the order of interference is aided by the fact that the purity of the coloured border of the fringe, observed in white light, increases with decreasing order. The actual procedure is as follows: several possible values of the optical thickness are plotted for the respective positions of the extinction fringes x_i (for various estimated orders of k), and the dependence showing the best continuity of points then corresponds to the correct profile of the optical thickness of the layer.

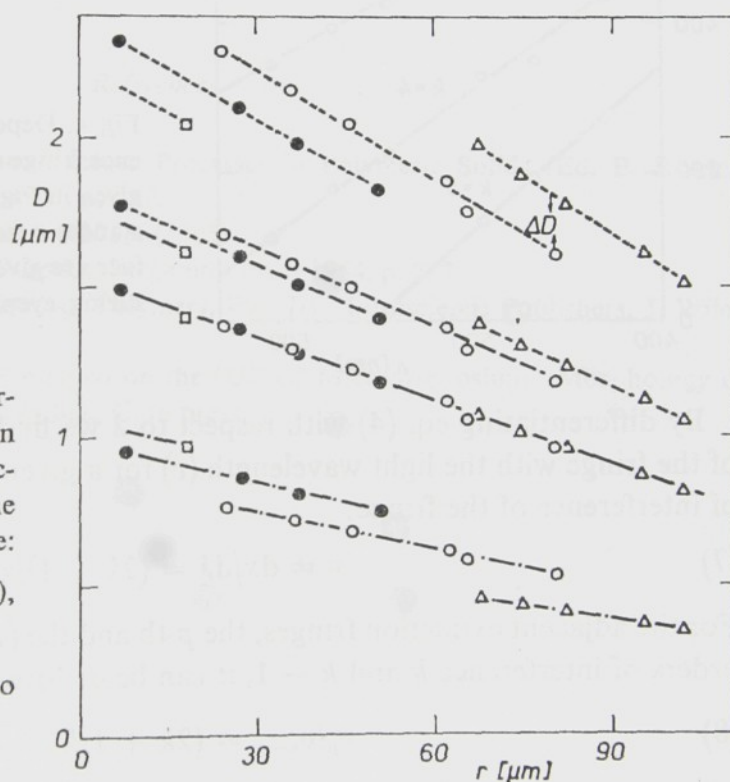


Fig. 3. Optical thickness D of the external part of a drop of nitrocellulose on glass. r is the distance from the characteristic place of the surface. Error in the estimate of the order of interference:

$\Delta k = 0$ (—), $\Delta k = -1$ (---),
 $\Delta k = 2$ (.....), $\Delta k = -3$ (-----).

Identically designated points refer to the same extinction fringes.

3.2. The numerical method in the case of λ changing continuously

This method can be used if there is a monochromator allowing a continuous change of λ , and if two adjacent extinction fringes can be shifted into the place of measurement M . Let us assume that to shift a p -th and the adjacent $(p - 1)$ th fringe having the orders of interference k and $k - 1$, it is necessary to change the light wavelength to λ_1 and λ_2 , respectively. It then follows from (3) that

$$(5) \quad (2k + 1) \lambda_1 / 4 = (2k - 1) \lambda_2 / 4,$$

wherefrom the order of interference of the p -th fringe can be calculated,

$$(6) \quad k = (\lambda_1 + \lambda_2) / 2(\lambda_2 - \lambda_1).$$

fringe with respect to the edge of the wedge (Fig. 1) upon the light wavelength can be derived from (1) and (3) under the conditions described above:

$$(4) \quad x = (2k + 1) \lambda / 4n\alpha.$$

3. DETERMINATION OF THE ORDER OF INTERFERENCE

The order of interference of the extinction fringes can be determined on the basis of their shifts caused by a change in the light wavelength. Three methods of determination are described, the first being a graphical one (general) and the other two being numerical, for the case of a continuous and a discontinuous change of the wavelength.

The effect of the refractive index dispersion was disregarded in all three cases, because it can be neglected in the range of the visible spectrum in which the majority of polymers do not show the anomalous dispersion [4].

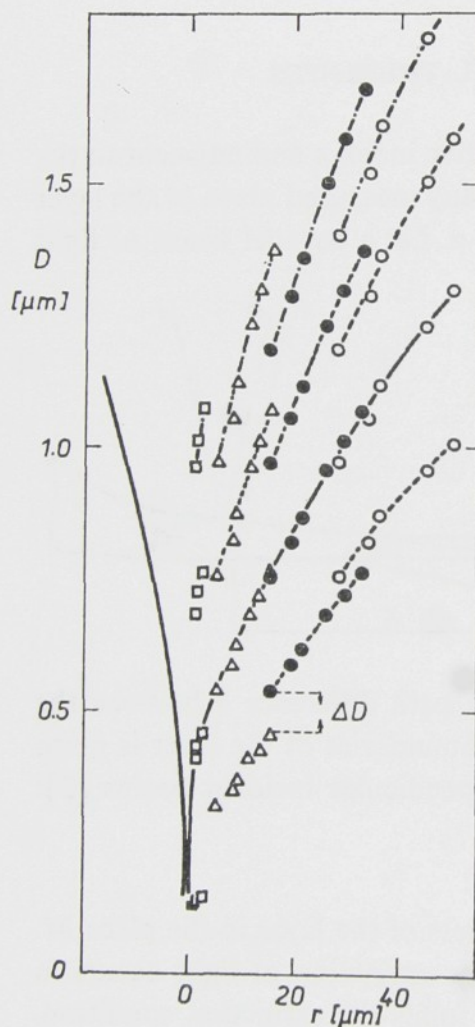


Fig. 2. Optical thickness D of a thin layer on the fracture surface of poly(methyl methacrylate). r is the distance from the characteristic place of the surface. Error in the estimate of the order of the interference: $\Delta k = 0$ (—), $\Delta k = \pm 1$ (----), $\Delta k = -2$ (-----). Identically designated points refer to the same extinction fringes.

3.1. The graphical method

This method is based on the fact that in each place of measurement the optical thickness of the layer must be unambiguous, whichever extinction fringe may have been used. It means that the optical thickness found with a change in λ from eq. (3)

4. CONCLUSION

The methods for calculation of the optical thickness of thin layers described here has been checked up in practice by the authors [5] and has proved successful in the characterization of the surface layer on the fracture surfaces of poly(methyl methacrylates). The measurements were performed using a Zetopan microscope with an opaque illuminator (produced by Reichert); the mercury light was monochromatized by means of interference filters, and the position of the extinction fringes was determined using filar micrometer eyepiece.

Received 13. 3. 1972.

References

- [1] Wolock I., Newman S. B.: *in* Fracture Processes in Polymeric Solids (Ed. B. Rosen), Interscience Publishers, J. Wiley 1964, p. 267.
- [2] Kambour R. P.: *J. Polymer Sci. A* 3 1713, (1965).
- [3] Born M., Wolf E.: *Principles of Optics*, Pergamon Press 1964, p. 287.
- [4] Kline G. M.: *Analytical Chemistry of Polymers*, Part III., Interscience Publishers, J. Wiley 1962, p. 45.
- [5] Lednický F., Pelzbauer Z.: Presented on the IUPAC Microsymposium "Morphology of Polymers", Prague 1971; *J. Polymer Sci., C*, in press.

The condition of the possibility to shift two adjacent extinction fringes into M is not met for fringes having low orders of extinction, that is, for example, if $k < \lambda/\Delta\lambda - 0.5$, where $\Delta\lambda$ is the maximum applicable change of the wavelength. The method cannot therefore be used in the case of a weak wedge having a very small angle of rise.

3.3. The numerical method in the case of λ changing discontinuously

This method can be generally applied in case that in the surroundings of the place of measurement, the layer has a wedge-shaped profile in the range of several extinction fringes. The starting point consists in measuring the positions of two fringes, adjacent at best, depending on the light wavelength.

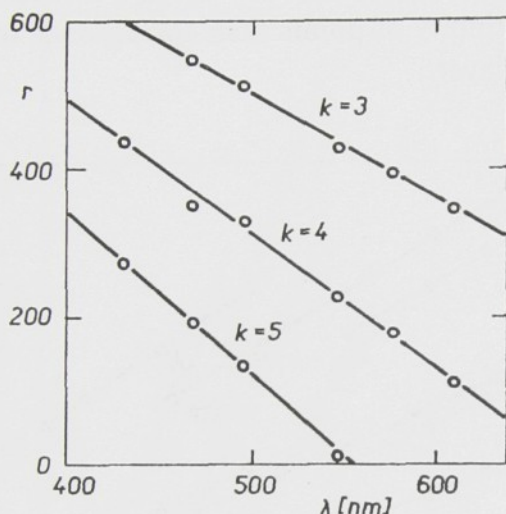


Fig. 4. Dependence of the position of an interference fringe on the light wavelength (on the wedge given in Fig. 3). λ is the light wavelength; the distances r from the characteristic place of the surface are given in the divisions of scale of the measuring eyepiece, k is the order of interference.

By differentiating eq. (4) with respect to λ we find that the change in the position of the fringe with the light wavelength (v) for a given layer depends only on the order of interference of the fringe:

$$(7) \quad v = dx/d\lambda = (2k + 1)/4n\alpha.$$

For the adjacent extinction fringes, the p -th and the $(p - 1)$ th one, with the respective orders of interference k and $k - 1$, it can be deduced from eq. (7) that

$$(8) \quad v_p/v_{p-1} = (2k + 1)/(2k - 1),$$

wherefrom it is possible to calculate the order of interference of the p -th fringe:

$$(9) \quad k = (v_p + v_{p-1})/2(v_p - v_{p-1}).$$

An example of application of this method is given in Fig. 4, where the experimentally established linear dependence $x = f(\lambda)$ is plotted for the extinction fringes $p = 4, 5$ and 6 . From the slopes of two straight lines, the values $k_5 = 4.13$ and $k_6 = 4.96$ have been calculated using eq. (9), sufficiently close to the integer values of the corresponding orders of interference.

MORPHOLOGY OF THE FRACTURE SURFACE LAYER OF POLY(METHYL METHACRYLATE) AND THE FRACTURE MECHANISM

F. LEDNICKY and Z. PELZBAUER

Institute of Macromolecular Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, Czechoslovakia

SYNOPSIS

Optical and electron microscopic methods were used to investigate the morphology and optical properties of the fracture surface layer of poly(methyl methacrylate). A new method developed by us made it possible to evaluate, from interference phenomena, the optical thickness of the layer which in the proximity of the secondary fracture center always exhibited a minimum and attained maximum values (1.1-1.6 μm) at the boundaries of the conic fracture formation. After mutual correlation, the local refractive index of the surface layer was calculated and found to be 1.31 to 1.35. Although the macromolecular chains are oriented in crazes, no chain orientation in the fracture surface layer was detected. The lower refractive index of the surface layer is therefore interpreted in terms of material dilution of about 35% by volume of small holes. When the sample is subjected to thermal treatment, the profile of the optical thickness of the fracture surface layer remains unaltered, only the interference colors gradually disappear. This fact is attributed to a change in the reflectivity on the upper or lower boundary of the surface layer caused by local changes in the material density. The replica electron micrographs of the fracture surfaces showed pits in the foci of the conic markings which had various shapes and diameters about 1 μm . Using the facts established about the geometry and morphology of the fracture surface layer, a mechanism for the initiation and propagation of fracture has been suggested.

INTRODUCTION

The mechanism of fracture formation in amorphous polymers has been studied in two principal ways: either from the morphology of fracture surfaces or by characterization of crazes preceding the fracture. Morphologically, the individual formations on the fracture surface were described in terms of a geometrical expression of their shape [1] or qualitative analysis of the optical observed phenomena [2]. For the formation of crazes in which the fracture is initiated, the local orientation conditions of macromolecular chains play a decisive part [3]. So far, much attention has been devoted to the investigation of the structure and conditions of craze formation (cf. [4, 5]). The same cannot

of the fracture surfaces. The ultrathin sections were made by means of a diamond knife on an ultramicrotome (Reichert) and caught on Formvar film covered grids. Prior to cutting, the sample was fitted to form a pyramid so that ultrathin sections could be made across the chosen place with the conic marking (cf. Fig. 1). A cutting angle α between 20 and 30° appeared to be the most suitable, since in this case it was possible to distinguish unambiguously the knife traces from the fracture surface layer. Replicas of the fracture surfaces were prepared by perpendicular deposition of carbon under vacuum after a preshadowing of the surface with a Pt-Pd alloy. The replica was isolated by dissolving the sample in chloroform.

Correlation between Light and Electron Microscopy

To determine the local refractive index of the fracture surface layer, it is necessary to measure its optical thickness D and geometrical thickness d in the same place. The local refractive index can then be calculated from the relation $n = D/d$. The geometrical thickness is determined from photographs of ultrathin sections. The problem then arises, however, of how to find the corresponding points on the sections and fracture surface. The position of the section plane was identified from light micrographs of the fracture surface before the trimming of the pyramid, and from micrographs after the section was obtained. The assignment of the corresponding points on an ultrathin section and on the fracture surface is made by comparing the electron micrographs of the ultrathin section and light micrograph of the cutting plane of the pyramid. The assignment is easier if the cutting plane contains a pronounced fracture relief.

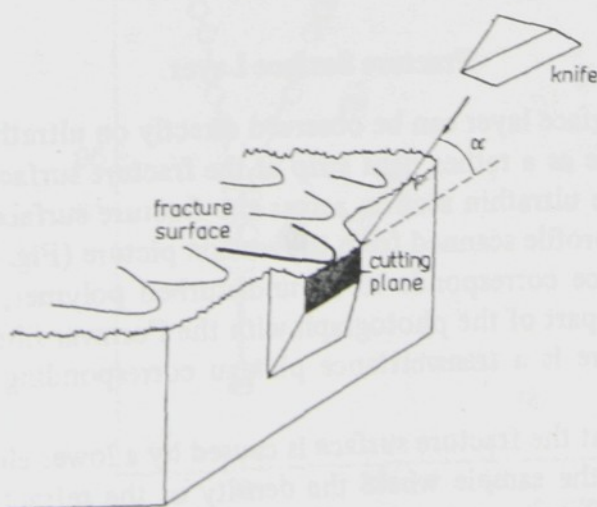


FIG. 1. Outline of sample orientation during preparation of ultrathin sections from the fracture surface: α is the cutting angle between the direction of cutting and the fracture surface.

be said, however, of the quantitative characterization of the fracture surface layers due to the breakup of the material in the craze [6, 7]. No direct microscopic observation of the fracture surface layer has so far been reported; only its optical properties have been measured, as well as the average refractive index [6] (on cleavage-type fractures), and the thickness of the fracture surface layer has been evaluated in some special cases from interference phenomena [7].

In the present work, the fracture surface layer has been identified directly by electron microscopy and characterized by the optical and geometrical thickness, the local refractive index, and surface and internal morphology. The determination of the optical thickness and refractive indices in the chosen places of the fracture surface layer was made possible by applying a newly developed method [8], as noted below.

EXPERIMENTAL

Materials and Fracturing

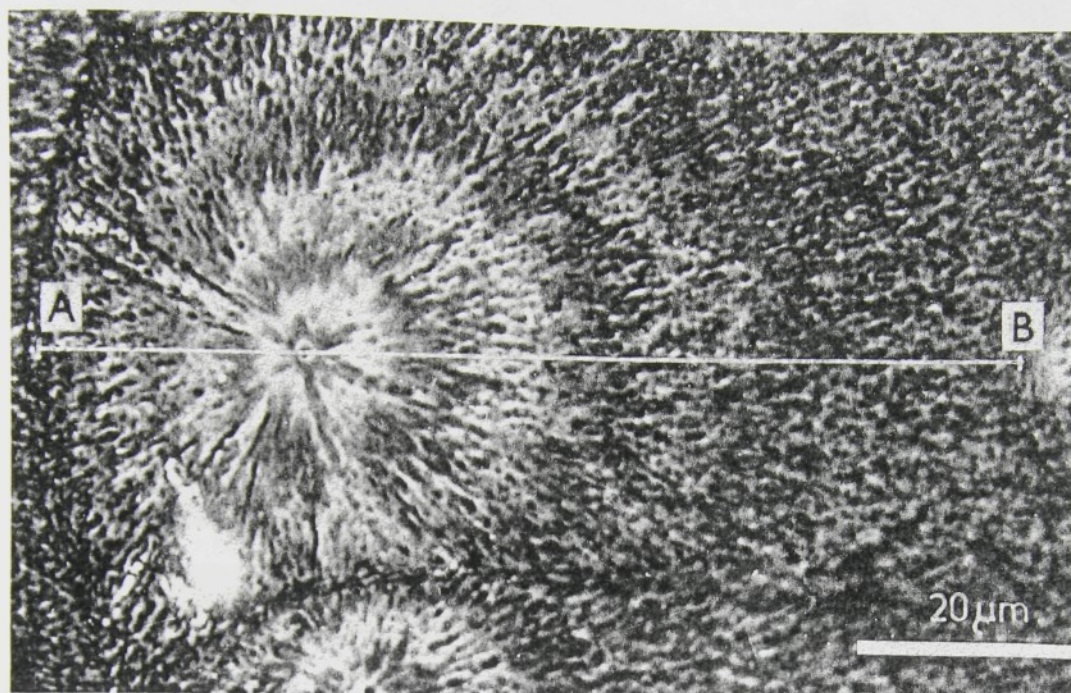
The samples were prepared by radical polymerization of methyl methacrylate at 40°C initiated with 0.1% of isopropyl percarbonate. The monomer was freed from the inhibitor and further purified by distillation under reduced pressure at 50°C. The purity of the monomer was checked chromatographically. The samples (about 15 × 5 × 2 mm) were broken at room temperature by bending them along the shorter side of the cross section, so that a tensile fracture was operative in the vicinity of the fracture center; this tensile fracture became the object of a further investigation.

Light Microscopy

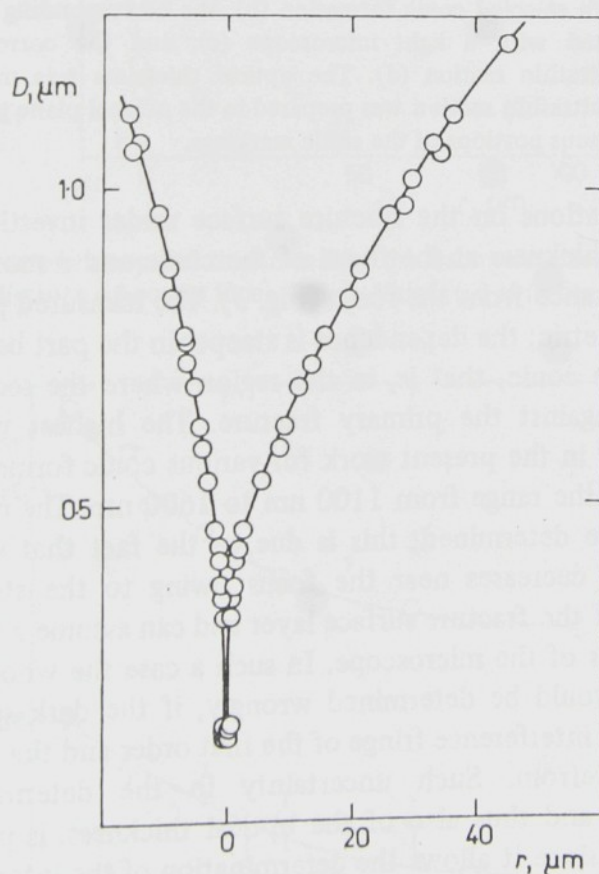
Light microscopy (polarizing microscope Zetopan, produced by Reichert) was used to determine the optical thickness of the fracture surface layer and to obtain micrographs of the fracture surfaces. Micrographs were taken of samples having the fracture surface either untreated or coated with aluminium. The optical thickness was measured visually on the untreated surface immediately after fracture or after annealing of the sample. The method of measurement makes use of the interference phenomena on a thin wedge-shaped layer; the interference orders of the extinction bands were identified from their shifts with a change of the wavelength of light [8]. The optical thickness in various places of the fracture surface was then calculated using the interference equation for extinction of light $D = (2k + 1) \lambda / 4$, where λ is the light wavelength and k is the interference order.

Electron Microscopy

Electron microscopy (electron microscope JEM 6A, produced by JEOL) was used to evaluate ultrathin sections across the fracture surface layer and replicas

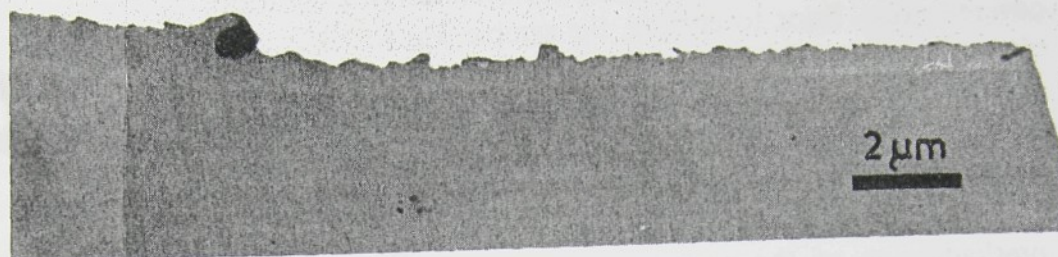


(a)

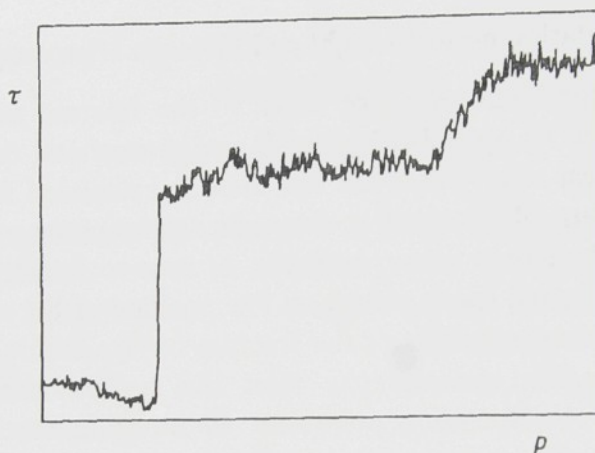


(b)

FIG. 3. Micrograph of a conic formation (a) and the corresponding dependence of the optical thickness D of the fracture surface layer on distance r from the focus of the conic formation (b). The optical thickness was measured along the intercept AB.



(a)



(b)

FIG. 2. Electron micrograph of an ultrathin section across the fracture surface (a) and a photometric record of the light transmittance across the fracture surface layer (b): τ is relative light transmittance and p denotes position across the fracture surface layer.

RESULTS AND DISCUSSION

Fracture Surface Layer

The fracture surface layer can be observed directly on ultrathin sections (Fig. 2a); it appears there as a rather light strip at the fracture surface. The change in the structure of the ultrathin section across the fracture surface can be seen on the densitometric profile scanned from the section picture (Fig. 2b). The highest optical transmittance corresponds to an undisturbed polymer, the lowest one corresponds to the part of the photograph with the Formvar film; between these extreme values there is a transmittance plateau corresponding to the fracture surface layer.

The light strip at the fracture surface is caused by a lower electron scattering in those places of the sample where the density or the refractive index of the material is decreased owing to crazing. The jump-like difference of densities on the boundary between the fracture surface layer and undisturbed polymer is also documented by the Fresnel diffraction fringes in the case of image defocusing.

using a light micrograph of the cutting plane after preparing the ultrathin sections (Fig. 4c). In order to determine the refractive index along the intercept LN (Fig. 4b), the geometrical thickness of the fracture layer was determined from the micrograph of the ultrathin section, and its optical thickness was determined by transforming data measured along PQ (Fig. 5). It follows from the results (Fig. 6) that the refractive index of the fracture surface layer along the intercept LN is virtually constant and equal to 1.33 ± 0.02 (the scatter of the

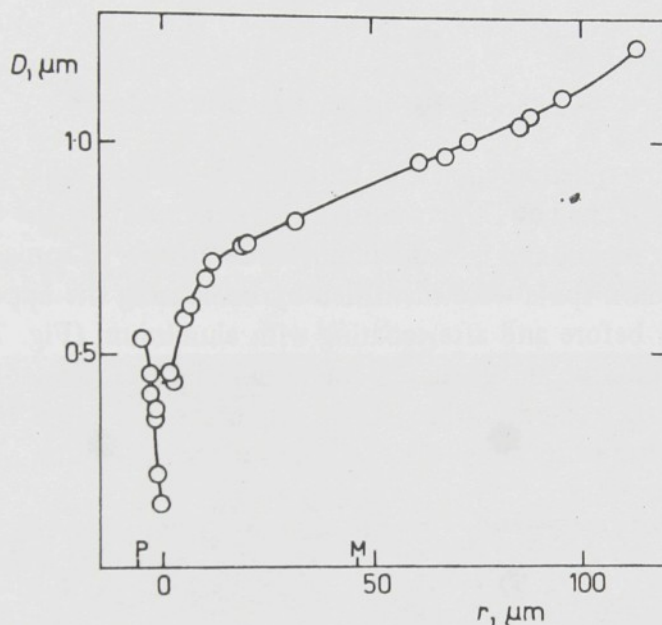


FIG. 5. Dependence of the optical thickness D of the fracture surface layer inside the conic formation on the distance r from its focus. Points designated as in Fig. 4.

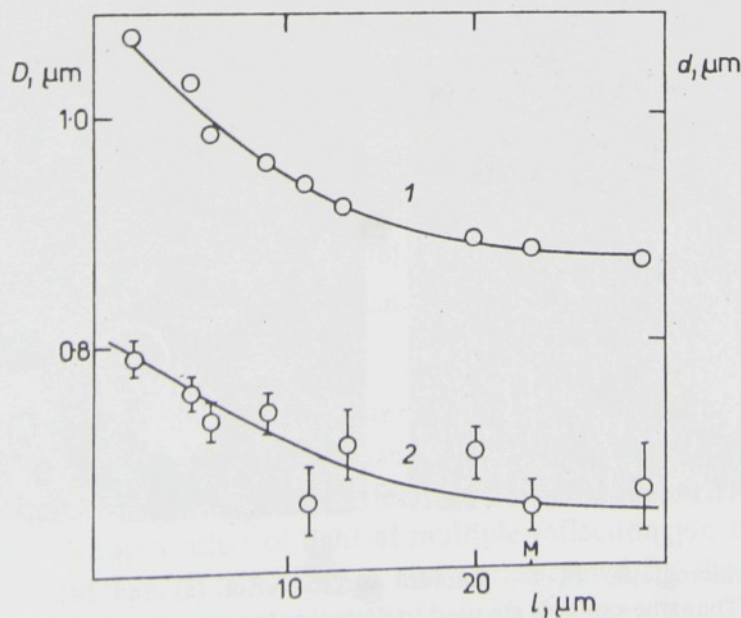


FIG. 6. Optical D (curve 1) and geometrical d (curve 2) thicknesses of the fracture surface layer evaluated along the intercept LN (Fig. 4): l is the distance from point N.

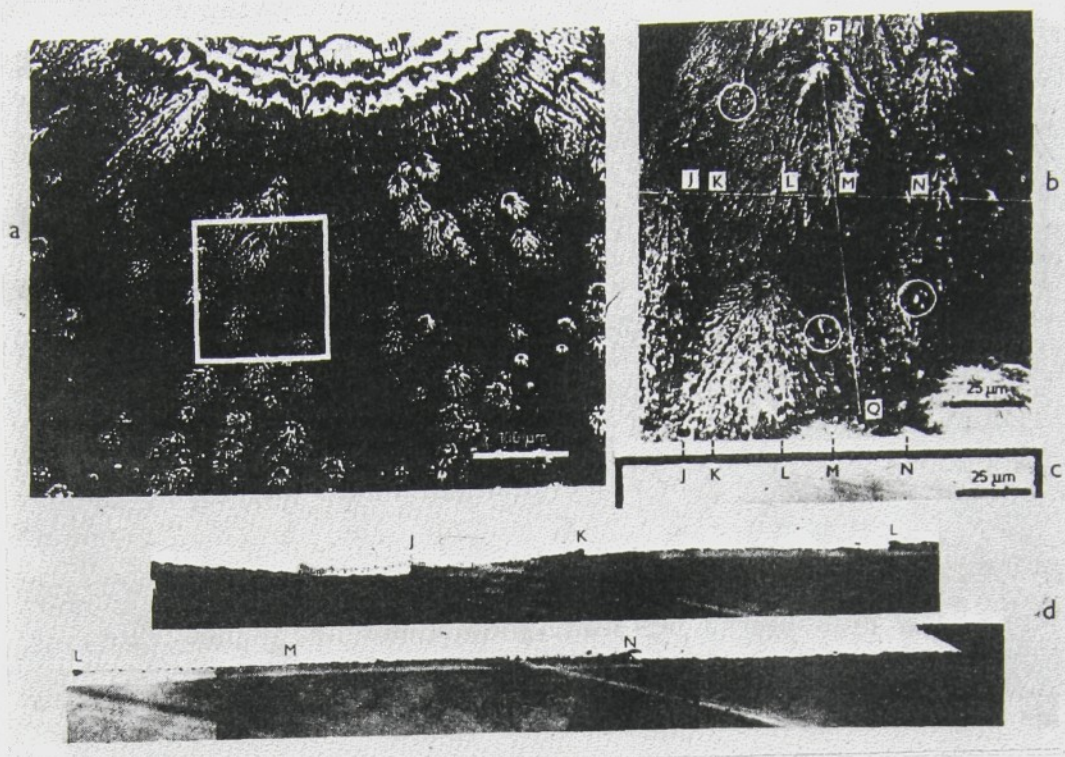


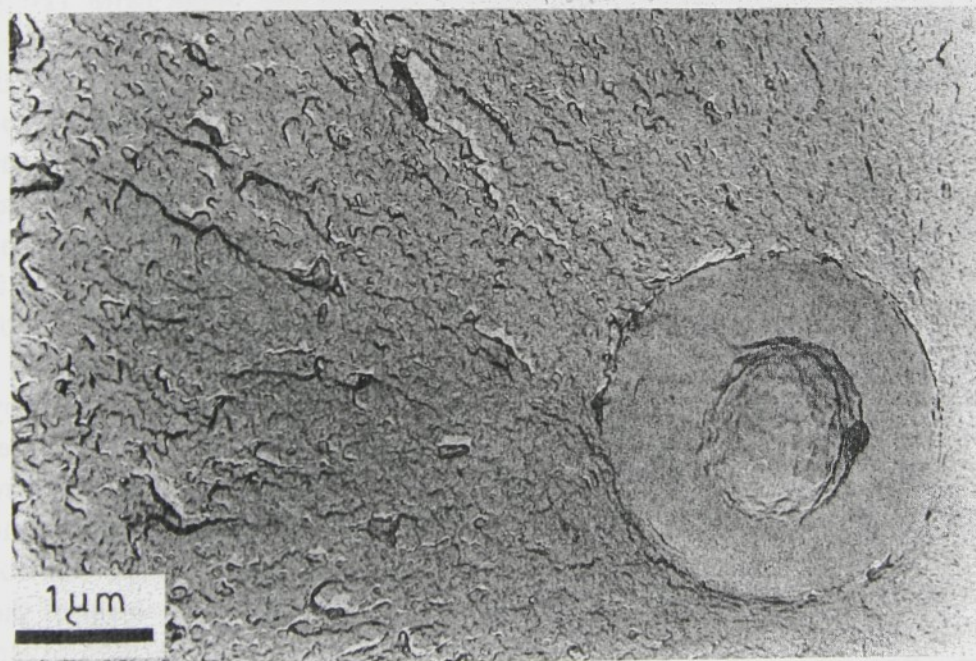
FIG. 4. Correlation between the measurements of the optical and geometrical thicknesses. Total view of the fracture surface in the vicinity of the place under investigation (a), the trimmed pyramid with selected conic formation (b), the corresponding side profile of the cutting plane obtained with a light microscope (c), and the corresponding electron micrograph of an ultrathin section (d). The optical thickness was measured along the straight line PQ, the ultrathin section was prepared in the normal plane passing through JN. Circles mark the luminous portions of the conic markings.

All conic formations on the fracture surface under investigation exhibit a minimum optical thickness at the focus of the conic and a monotonic increase with increasing distance from the focus (Fig. 3). The measured profile of optical thickness is asymmetric; the dependence is steeper in the part between the focus and the top of the conic, that is, in the region where the secondary fracture crack propagates against the primary fracture. The highest values of optical thickness measured in the present work for various conic formations on various samples lay within the range from 1100 nm to 1600 nm. The minimum optical thickness cannot be determined; this is due to the fact that the width of the interference bands decreases near the focus owing to the steep drop in the optical thickness of the fracture surface layer and can assume a value lower than the resolving power of the microscope. In such a case the whole profile of the optical thickness would be determined wrongly, if the dark spot in the focus were regarded as an interference fringe of the first order and the following orders were derived therefrom. Such uncertainty in the determination of the interference order, and thus also of the optical thickness, is precluded by the method used here, since it allows the determination of the interference order of any fringe independently of the determination of the first-order fringe [8].

To the points on the conic marking (Fig. 4b) chosen on the fracture surface (Fig. 4a), corresponding points of the ultrathin section can be assigned (Fig. 4d),



(a)



(b)

FIG. 8. Cavities in the foci of the conic markings visible from the electron micrographs of fracture surface replicas.

the conic markings can also be observed in polarized light; their luminous intensity remains unchanged if the sample is turned between crossed nicols. It can be inferred, therefore, that this effect is not related to the orientation of the layer, but the depolarization of light at multiple reflections on the appropriate profiles of the conics. This finding is also corroborated by the fact that even after the sample was thermostated at 130°C for 3 hr these optical effects did not change, whereas under such conditions orientation would certainly disappear.

data measured is due, in the first place, to the roughness of the fracture surface). Consequently, the structure of the fracture surface layer is also probably not dependent on the distance from the fracture center. Moreover, the agreement between the refractive indices determined by us in the case of tensile fracture and those determined by Kambour [6] on a cleavage-type fracture indicates the possible analogy of the structure of the fracture surface layer for both types of fracture.

For the interpretation of the formation of fracture it is important that the boundary between the crazed and uncrazed material is common for many conic formations on the fracture surface (Fig. 4). No discontinuity or difference in levels can be seen on the lower boundary of the fracture surface below the conic markings.

Surface Relief of the Fracture Surface

An interesting phenomenon can be observed in the reflected light of the optical microscope, namely, the occurrence of dark spots on the fracture surface not coated with metal, and also the luminous intercepts of some conic markings (Fig. 4b). The dark spots were identified by comparing the appearances of the fracture surface before and after coating with aluminium (Fig. 7). It is evident that the dark spots on an uncoated fracture surface correspond to spots of a similar shape on a coated surface. Their origin can therefore be explained by light reflexions from the rough places of the surface. The luminous intercepts of

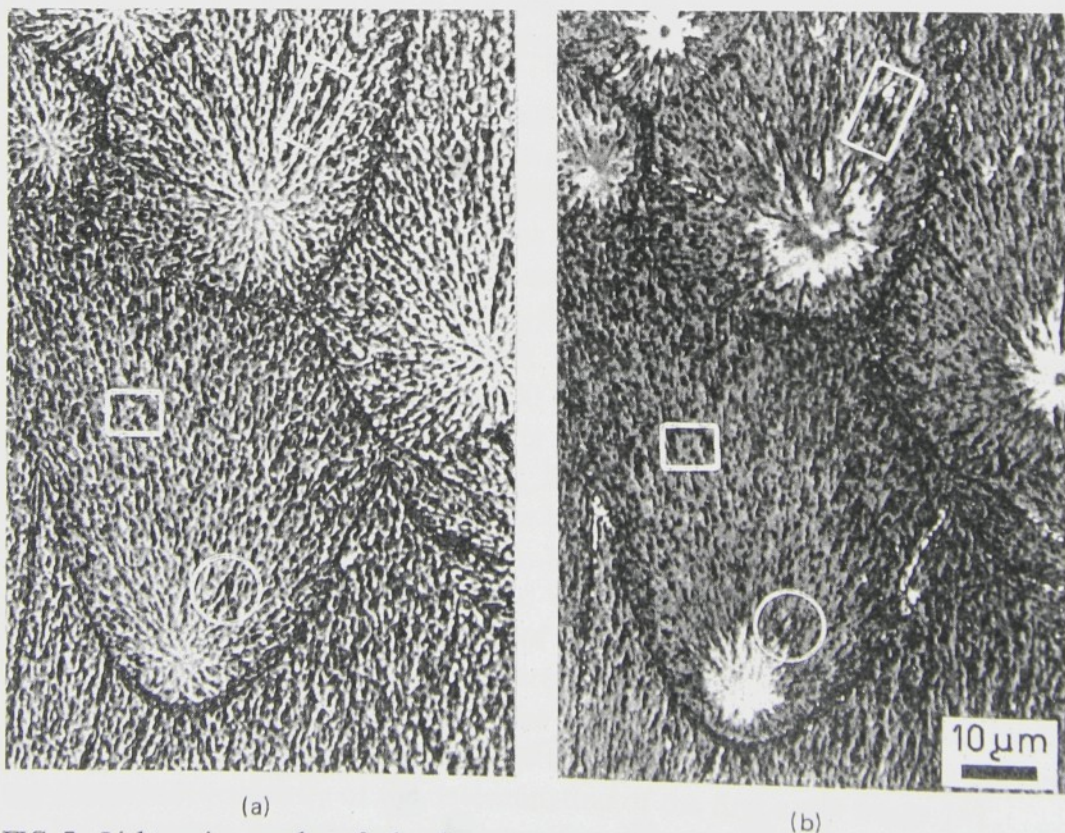


FIG. 7. Light micrographs of the fracture surface after (a) and before coating with aluminium (b). The same symbols are used to designate the corresponding surface details.

colors is not accompanied by a perceptible change in the optical or geometrical thickness of the fracture surface layer. Consequently, the whole fracture surface layer does not relax. It is necessary to consider, however, the partial relaxation (even at room temperature, roughly 90°C below the glass transition temperature), which affects particularly the upper or the lower boundary of the fracture surface layer, thus changing the reflectivity. The change in the ratio of intensities of the interfering beams connected with it explains the disappearance of the interference colors.

Fracture Mechanism

The observations described here (continuity of the internal boundary of the fracture surface layer, sizes and shapes of the pits found in the foci of the conics, and the minimum in the optical thickness of the fracture surface layer in these places), and also those of other authors [5, 13, 14] allow us to explain the fracture mechanism by using the following model (Fig. 9).

Secondary fractures are initiated in the craze on cavities produced by a mutual joining of small holes (100 to 200 Å) present in the polymeric material (Fig. 9a). Most likely, the fracture center is formed near the middle of the craze where the macromolecular chains are most extended.

During the development of the craze, the cavities break in the directions of the maximum stress concentration (identical with the directions of spreading of the craze), and new cavities are gradually formed in other places (Fig. 9b). The propagation of the secondary fracture crack is accompanied by a progressive

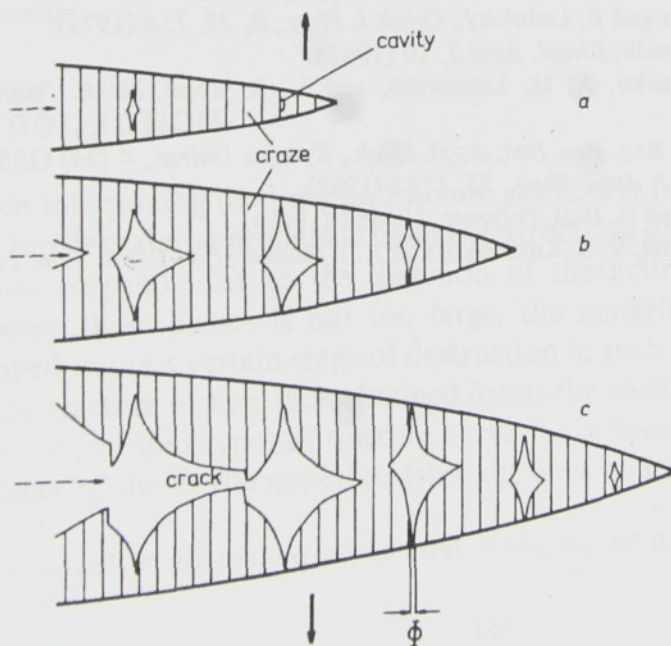


FIG. 9. Scheme of the origin and spreading of secondary fracture cracks in the craze. The deformation direction is marked with full arrows, the direction of spreading of the main crack is marked with dashed arrows. The individual stages are explained in the text. The secondary fractures were initiated on cavities of diameter Φ .

The uneven places on the surface are visible under an electron microscope in both ultrathin sections and fracture surface replicas. For instance, it has been established from an ultrathin section in Figure 4 that at the boundary between two fracture fronts (point N), the difference in level is about 300 nm, while the roughness of the surface inside a single conic formation reaches half that value at most (100 to 150 nm). These results which were similar to those found at other places on the fracture surface are in complete agreement with those given by Leeuwerik [9] and Kireenko et al. [10].

The fracture surface replicas show that the roughness of the fracture surface increases with the distance from the focus of the conic (Fig. 8). The shadow at the conic marking (Fig. 8a) indicates the difference in the level of separate regions. Remarkable circular patterns corresponding to the secondary fracture sources have been observed in the foci of the conics; their extreme forms are represented in Figure 8. The sizes of these formations vary from 0.4 to 2.3 μm ; the highest frequency was found for sizes from 1.0 to 1.3 μm . The case of a shallow pit (Fig. 8a) has been observed by Leeuwerik [9]; the double pit in Figure 8b has not yet been described in the literature to our knowledge. The origin of these formations is connected with the fracture mechanism.

Structure of the Fracture Surface Layer

To interpret the interference phenomena on the fracture surface, it is generally assumed that the macromolecular chains are oriented in the layer on the fracture surface [2, 11, 12], even though this assumption has not been experimentally confirmed [2, 3]. However, it was possible to prove the orientation of material in the craze in which the fracture propagates [5]. The question then arises if the fracture surface layer still remains oriented, or if it loses its orientation owing to relaxation. Our experiments allow us to discuss this question.

Apart from the proof of existence of the fracture layer, electron microscopy of ultrathin sections does not yield detailed information about its fine structure. Optical microscopy did not confirm the orientation of material of the fracture surface layer; on the edge of the cross-cut through the fracture surface, the microscope field between crossed nicols of the polarizing microscope did not make clear whether the sample was turned, although the resolving power of the microscope was greater than the thickness of the fracture surface layer. However, the origin of the interference colors can be explained without assuming orientation of molecules in the fracture surface layer, by decreasing the refractive index due to creation of holes during crazing in the polymeric material. The refractive index found in the present work (1.31 to 1.35) can be attained by a mere "dilution" of the polymer with 30-34% of small holes which actually were detected in the crazed material [5].

Upon annealing, the dark fringes on the fracture surface do not shift; only their contrast or saturation of the colors in white light diminishes [2]. It follows from the observations described here that disappearance of the interference

Curves on the Fracture Surfaces of Brittle Amorphous Materials†

F. LEDNICKÝ and Z. PELZBAUER

*Institute of Macromolecular Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences
Prague 6, Czechoslovakia*

(Received June 11, 1972)

An equation has been derived describing possible shapes of the fracture curves which appear if two fracture fronts meet on the fracture surfaces of brittle amorphous materials. The characteristic forms of the curves are compared with the observed ones. The equation includes the following parameters: the centers distance of the primary and secondary fractures, the ratio of the spreading velocities of the fracture fronts originating in these centers, and the so-called activation distance, i.e. the distance of the primary fracture front from the center of the secondary front at a moment when the secondary fracture is activated. The fracture curves are divided into four groups according to the possible activation distance values. The shapes of the fracture curves described so far in the literature are shown to be special cases of the equation. The qualitative agreement between the theoretical and experimental fracture curves justifies the assumptions introduced while deriving the theoretical form. The determination of the parameter values can give new information on the fracture mechanism.

INTRODUCTION

When interpreting the lines on fracture surfaces it is assumed that the cracks in a brittle material propagate from two structural defects (fracture centers) in planes perpendicular to the direction of the acting force. If the distance between these planes is not too large, the material between the cracks is chipped out in a certain stage of destruction in such a way that the projection on the fracture surface thus obtained forms the so-called fracture curve.^{1,2}

So far, various types of fracture curves have been detected on the fracture surfaces of the brittle materials (straight lines and open conic sections,^{1-4,11}

† Presented at the conference "General Principles of Rheology", Prague, September 11-14, 1972.

extension, that is, growth of the craze. A catastrophic spreading of the secondary fracture occurs as soon as the cavity reaches a diameter of about $1\text{ }\mu\text{m}$ (Fig 9c).

The impairment of the integrity of the sample by the proceeding main fracture crack leads to a deformation of the field of force. This has as its consequence an asymmetry of the optical profile of the fracture surface layer with respect to the focus; at major distances from the focus, this asymmetry is reflected in a smaller rise in the optical thickness in the direction of spreading of the fracture.

The two fracture surfaces obtained in the process do not replicate each other (the projections on one surface do not always correspond to the pits on the other surface), which is at variance with Murray and Hull's [13] conception of the brittle propagation of the secondary fracture crack.

Owing to the random distribution of cavities the secondary cracks do not meet at the same levels, and a stepwise relief can be seen at the conic markings.

REFERENCES

- [1] V. R. Regel, *Zh. Tekh. Fiz.*, **21**, 287 (1951).
- [2] S. B. Newman and I. Wolock, in *Adhesion and Cohesion* (Proc. Symp. Adhesion and Cohesion, General Motors Res. Lab. Warren, Mich. 1961), P. Weiss, Ed., Elsevier, Amsterdam, 1962, p. 218.
- [3] J. P. Berra, *J. Polym. Sci., A*, **3**, 2027 (1965).
- [4] O. K. Spurr, Jr. and W. D. Niegisch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 585 (1962).
- [5] R. P. Kambour, *Appl. Polym. Symp.*, **7**, 215 (1968).
- [6] R. P. Kambour, *J. Polym. Sci., A*, **2**, 4165 (1964).
- [7] J. Murray and D. Hull, *J. Polym. Sci., A-2*, **8**, 1521 (1970).
- [8] Z. Pelzbauer and F. Lednický, *Czech J. Phys., B*, **22**, 750 (1972).
- [9] Ir. J. Leeuwerik, *Rheol. Acta*, **2**, 10 (1962).
- [10] O. F. Kireenko, A. M. Leksovskij, and V. R. Regel, *Mekh. Polim.*, **1966** (1), 52 (1966).
- [11] M. Higuchi, Rep. Res. Inst. Appl. Mech., Kyuchu Univer., **4** (24) (1958).
- [12] J. P. Berry, *J. Appl. Phys.*, **33**, 1741 (1962).
- [13] J. Murray and D. Hull, *Polymer*, **10**, 451 (1969).
- [14] S. N. Zhurkov, V. S. Kuksenko, and A. I. Slucker, *Fiz. Tverd. Tela*, **11**, 296 (1969).

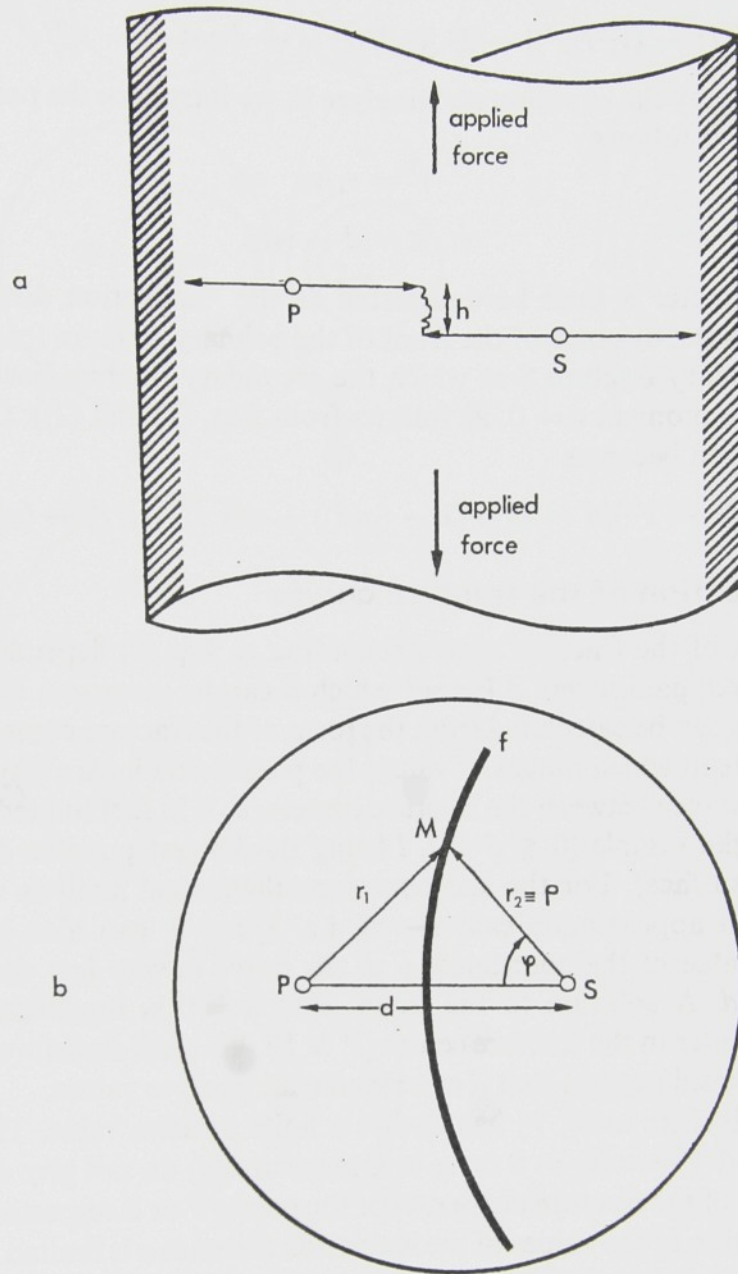


FIGURE 1 Scheme of formation of fracture curves (a) in a plane determined by points P,S and by the direction of the acting force; (b) in a plane perpendicular to the direction of the acting force. P is centre of primary fracture, S is centre of secondary fracture, f is fracture curve formed. Meaning of the other symbols can be seen from the text.

closed curves,^{4,8-10} the Wallner lines⁵⁻⁷), but only some of them have been interpreted in mathematical terms (straight lines, open and closed conic sections,²⁻⁴ the Wallner lines⁷).

It has been the aim of the present paper to express theoretically the possible shapes of fracture curves, to characterize them in terms of a few basic parameters, to classify the curves according to these parameters, and to indicate the physical meaning of the parameters.

THEORETICAL PART

Equation of shape of the fracture curve

The equation of the fracture curve can be derived on the following assumptions: (1) the fractures propagate from two points isotropically in planes perpendicular to the direction of the acting force, (2) the velocities of fracture propagation are independent of time.

The scheme of formation of a fracture curve can be seen in Figure 1. Let us assume that the primary fracture spreads from the point P at a velocity v_1 and that the secondary fracture starts spreading from the point S with a time lag t_0 at a velocity v_2 . At a small difference, h (order of magnitude of microns), between the planes of the primary and secondary fractures (Figure 1a), the material is chipped out in the surroundings of the sites where the ground plans of the fracture fronts meet, and the projection formed on the fracture surface gives rise to a fracture curve, f (Figure 1b).

Besides the mechanism of mutual interaction of two fracture fronts, the origin of fracture curves can also be explained in terms of an interaction of the primary fracture front with the stress wave propagating from the point S. The fracture curves produced by both mechanisms can be described mathematically in a common way.

In order to derive the equation of the curve f , we shall express the time dependences of the distances r_1 and r_2 to which the primary and secondary fracture fronts will propagate from the points P and S respectively by

$$r_1 = v_1 (t + t_0), \quad (1)$$

$$r_2 = v_2 t. \quad (2)$$

The fracture curve consists of the points at which both the fracture fronts under investigation arrive simultaneously. At the same time, for each point M of the curve f , the geometrical condition

$$d = r_2 \cos \phi + [r_1^2 - (r_2 \sin \phi)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

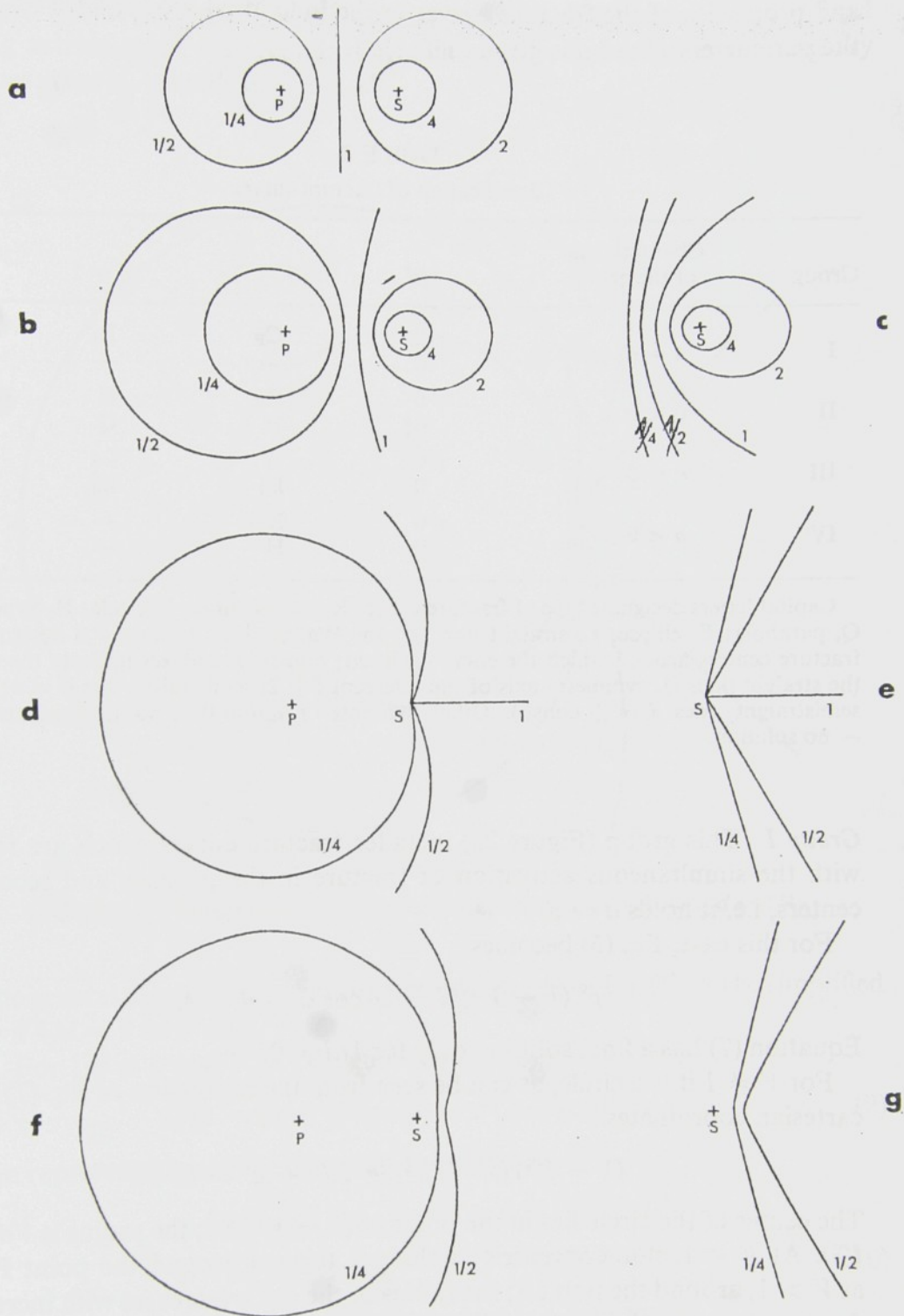


FIGURE 2 Theoretical shapes of fracture curves in the individual groups (cf. text) for $1/d \neq 0$ ($a/d = 3/4$, Figure 2a,b,d,f) and for $1/d = 0$ (Figure 2c,e,g). Group I ($a = d$)—Figure 2a; group II ($0 < a < d$)—Figure 2b,c; group III ($a = 0$)—Figure 2d,e; group IV ($a < 0$)—Figure 2f,g. Numbers at the curves designate value of parameter V .

is valid, involving quantities shown in Figure 1b. On introducing the polar coordinates $\rho \equiv r_2$, ϕ (Figure 1b) and ruling out the parameters t and r_1 from Eqs. (1)–(3), we obtain the equation of the fracture curve:

$$\rho^2 [1 - (v_1^2/v_2^2)] - 2\rho [(v_1^2/v_2) t_0 + d \cos \phi] - v_1^2 t_0^2 + d^2 = 0. \quad (4)$$

To simplify the equation and analyze it, we introduce the parameters V and a defined as follows:

$$\begin{aligned} V &= v_1/v_2, \\ a &= d - v_1 t_0. \end{aligned} \quad (5)$$

The parameter a shall be designated as the "activation distance", since it represents the distance of the front of the primary fracture from the centre of the secondary fracture S at which the secondary fracture becomes activated (i.e. at the moment $t = 0$, as follows from Eqs. (1) and (2)). On substitution the equation becomes

$$\rho^2 (1 - V^2)/d - 2\rho [V(1 - (a/d)) + \cos \phi] + a [2 - (a/d)] = 0. \quad (6)$$

Classification of the fracture curves

The form of the fracture curves according to Eq. (6) depends on the values of the three parameters d, V, a , of which d can be measured directly, and the other two can be calculated from the form of the fracture curve. We shall now investigate in which ranges of values the parameters have a physical meaning.

The distance between the fracture centers, d , is in fact limited by the dimensions of the sample ($0 \leq d < l$, l being the longest possible distance on the fracture surface). For the subsequent mathematical analysis of the fracture curves, an approximate case $d \rightarrow \infty$, i.e. $1/d = 0$, can also be used, if the highest value of the coordinate ρ of the curve is very low compared to the distance d . A solution to the trivial case $d = 0$ is represented by a circle with its center in the fracture center ($P \equiv S$). We shall therefore assume in our further considerations that d can assume all positive values.

The velocities ratio, V , has always a finite positive value. The trivial cases $V = 0$ and $V \rightarrow \infty$ ($v_1 = 0$ or $v_2 = 0$ respectively) do not give any solution of the shape of the fracture curve except for points P or S respectively.

The region of the values of the activation distance a is limited from above by the distance between the fracture centers, d , and from below by the condition which must be met for the fracture curve to be formed still on the fracture surface. The a values lie within the limits

$$(V - 1)(l - d) < a \leq d.$$

We shall divide the fracture curves into four groups according to the magnitude of the activation distance a (Figure 2). A survey of the types

Group II- This group (Figures 2b,c, 3) includes fracture curves obtained during activation of the secondary fracture before the front of the primary fracture; that is, it holds $0 < a < d$.

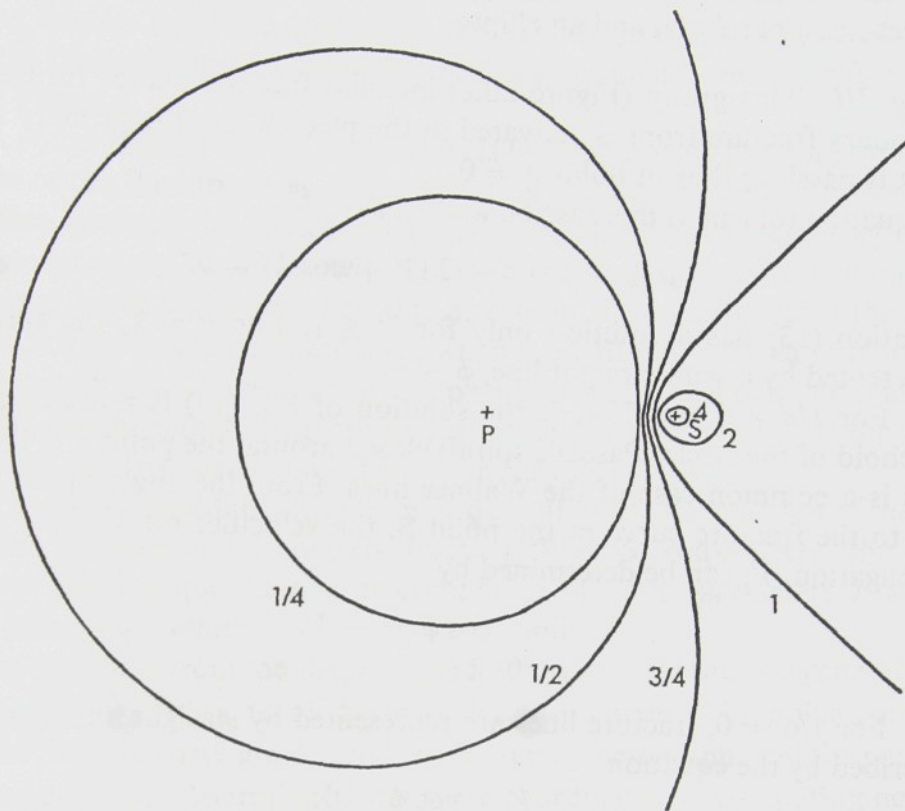


FIGURE 3 Theoretical shape of fracture curve of group II for $a/d = 1/4$.

The general shape of the curves expressed in terms of Eq. (6) can be simplified only if $1/d = 0$ or $V = 1$.

1. For $1/d \neq 0$ and $V = 1$ (Figure 2b) Eq. (6) has the form

$$2\rho [1 - (a/d) + \cos \phi] - a [2 - (a/d)] = 0. \quad (9)$$

From representation in the cartesian coordinates

$$\begin{aligned} & -4x^2(a/d)[2 - (a/d)] + 4y^2[1 - (a/d)]^2 \\ & + 4xa[2 - (a/d)] - a^2[2 - (a/d)]^2 = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

it is evident that in this case the fracture curve is a hyperbola.

2. For $1/d = 0$, and simultaneously $a/d = 0$ (Figure 2c) Eq. (6) is simplified and becomes

$$\rho (V + \cos \phi) - a = 0. \quad (11)$$

and properties of the fracture curves in the individual groups with respect to the parameters V and d is given in Table I.

TABLE I
Classification of fracture curves

Group	Characteristic of the group	$1/d$	$V < 1$	$V = 1$	$V > 1$
I	$a = d$	$\neq 0$ 0	C_P —	L_1 —	C_S —
II	$0 < a < d$	$\neq 0$ $0^\dagger$	R_P H	H Q	R_S E
III	$a = 0$	$\neq 0$ 0	W L_3	L_2 L_2	— —
IV	$a < 0$	$\neq 0$ 0	R_{PS} H	— —	— —

Capital letters designate type of fracture curve: R, closed curve; C, circle; H, hyperbola; Q, parabola; E, ellipse; L, straight line; W, the Wallner line. Indexes P,S designate the fracture centers around which the curve is closed; numerical indexes indicate the type of the straight lines (1, symmetry axis of the intercept PS; 2, semistraight line $\phi = \pi$; 3, two semistraight lines $\phi = \pm \text{const.}$). Other symbols: $^\dagger a/d = 0$ is valid simultaneously; — no solution.

Group I This group (Figure 2a) includes fracture curves which are formed with the simultaneous activation of fracture in the primary and secondary centers, i.e. it holds $a = d$.

For this case, Eq. (6) becomes

$$\rho^2 (1 - V^2)/d - 2\rho \cos \phi + d = 0. \quad (7)$$

Equation (7) has a final solution only for $1/d \neq 0$.

For $V \neq 1$ it is a circle, as can be seen from the expression of Eq. (7) in the cartesian coordinates

$$(1 - V^2)(x^2 + y^2) - 2dx + d^2 = 0. \quad (8)$$

The center of the circle lies in the point $(d/(1 - V^2), 0)$; the radius is $Vd/(1 - V^2)$. At $V < 1$, non-concentric circles are formed around the point P, and at $V > 1$, around the point S; the radius of the circle increases with increasing distance between the centers, d , and with the velocities ratio V approaching unity. At the same time as the radius increases, the centers of the circle move away from the points P or S outside their connecting line.

For $V = 1$, we obtain from Eq. (8) the straight line $x = d/2$.

fracture surface. The fracture curves that appear on the fracture surface can also be an important source of new findings.

According to the extent of information which can be read from the fracture surface about the fracture curves, the region of the parameters V, a can be evaluated qualitatively, or these parameters can be calculated directly by using Eq. (6). To obtain qualitative limits for the parameters V, a from the data on the fracture curves, a system given in Table II has been set up from Table I and Figure 2.

A rough estimate of the parameters is feasible already by using the common form of the fracture curve. If the direction can be determined on the fracture surface in which the crack propagates in the material, the region of the parameter values can be defined with still more accuracy from the orientation of the fracture curve with respect to this direction. If, moreover, also the position of one of the fracture centers is known, it is possible in most cases to assign the fracture curve to the respective group with the narrowest possible delimitation of the parameters V, a . However, in some cases (cf. Table II) the position of both fracture centers must be known for this purpose.

If there is a possibility to determine quantitatively the position of the centers of the primary and secondary fracture, P or S, respectively, the fracture curves allow a quantitative determination of both parameters V and a by the following methods:

1st method—from the shape of the fracture curves; this is a general method that can be applied to all types of fracture curves. The polar coordinates of the fracture curve are determined from the micrograph, and the parameters of the curve are determined from these coordinates by computing non-linear regression. The parameters can be comparatively easily computed with a small-size computer (e.g., Hewlett-Packard).

2nd method—from the diameters of the fracture curves; this method is suited for closed fracture curves only. The parameters a and V can be determined from the coordinates of the fracture curve in the direction of the connecting line PS ($\phi = 0$ or $\phi = \pi$, cf. Figure 1) by using Eq. (6).

(a) *Closed curve around the point P* If ρ_{01} and ρ_{02} are coordinates of the points of the curve for which it holds that $\phi = 0$, we have

$$\begin{aligned} V &= (\rho_{01} + \rho_{02} - 2d)/(\rho_{01} - \rho_{02}), \\ a &= 2\rho_{02}(\rho_{01} - d)/(\rho_{01} - \rho_{02}). \end{aligned} \quad (17)$$

(b) *Closed curve around the point S* If ρ_0 and ρ_π are coordinates of the points for which $\phi = 0$ or $\phi = \pi$ respectively, it holds

TABLE II
Delimitation of the parameter values V, a from data on fracture curves

Curve type	Curve shape	Orientation of curve and position of one center with respect to direction of fracture	Shape of primary fracture front	Line
Open, $V \leq 1$, $a \leq d$	Straight or semistraight line, $V \leq 1, a = 0$ or $a = d$	Perpendicular to direction of fracture, $V = 1, a = d$		L_1
		Parallel to direction of fracture, $V = 1, a = 0$		L_2
		Forming an angle with direction of fracture, $V < 1, a = 0$		L_3
	Conic section, $V \leq 1, a \leq d, a \neq 0$	Center behind curve, $V \leq 1, 0 < a < d$	Circular ($1/d \neq 0$), $V = 1, 0 < a < d$ Straight ($1/d = 0$), $V \leq 1, 0 < a < d$ Circular ($1/d \neq 0$), $V = 1, 0 < a < d$ Straight ($1/d = 0$), $V < 1, a < 0$	H Q or H H H
Closed, $V \neq 1$, $a \leq d$	Circle, $V \neq 1, a = d$	Center before curve, $V \leq 1, a < d, a \neq 0$		H
		Nearest point of curve		C_P C_S
		behind before	$V < 1, a = d$ $V > 1, a = d$	
	Circle-like curve, $V \neq 1, 0 < a < d$	lying inside curve	$V < 1, 0 < a < d$ $V > 1, 0 < a < d$	R_P R_S E
	Cardioid-like curve, $V < 1, a < d$	Longer diameter parallel to direction of fracture, $V > 1, 0 < a < d$		E
		Center lies	outside curve, $V < 1, 0 < a < d$ on curve, $V < 1, a = 0$ inside curve, $V < 1, a < d$	R_P W R_P or W or R_{PS}

$$V = (\rho_\pi + \rho_0)/(\rho_\pi - \rho_0),$$

$$a = 2 \rho_\pi \rho_0/(\rho_\pi - \rho_0). \quad (18)$$

(c) *Closed curve around the points P and S* If ρ_0 and ρ_π are coordinates of the points for which $\phi = 0$ or $\phi = \pi$ respectively, it holds

$$V = 1 - 2d/(\rho_0 - \rho_\pi),$$

$$a = 2d \rho_\pi/(\rho_\pi - \rho_0). \quad (19)$$

At the same time, the agreement or disagreement of results determined by both methods can inform us to what extent the assumptions are fulfilled which were used for describing the real fracture curve by Eq. (6).

EXPERIMENTAL PART

In order to correlate the experimental and theoretical forms of the fracture curves, fracture surfaces of various brittle amorphous materials (polystyrene, poly(methyl methacrylate), copolymers of methyl methacrylate and allyl methacrylate, poly(hydroxyethyl methacrylate), inorganic glass) were obtained by tensile fracture at room temperature. The micrographs of aluminium-coated fracture surfaces (Figures 4 and 5) indicate the existence of most varied forms of fracture curves. Criteria summarized in Table II allows to delimit the region of the values of the parameters V and a . The parameters of some fracture curves were evaluated quantitatively from their shapes (1st method—chapter 2). The values thus obtained together with those of the evaluation of other fracture curves taken from the literature are summarized in Table III.

For some selected closed curves (Figure 5) the parameters were evaluated quantitatively by both methods, that is, from the forms and diameters of the curves (Table IV).

DISCUSSION

Comparatively very little attention has so far been paid to the solution of the shape of the fracture curves.²⁻⁴ The existing analytical expressions of fracture curves have been based on the cartesian coordinates, and for reasons of simplicity special assumptions as to the fracture mechanism have been introduced; they have been restricted by certain parameter values. The analytical solutions for some shapes of the curves^{2-4,7} are special cases of our analysis based on Eq. (6).

The shape of the fracture curve thus obtained depends on the parameters d , V , a . The individual shapes of the curves can be seen in Figure 2, which at the same time adequately demonstrates the transition of their shapes with a change in the parameter and between the groups, with the exception of the transition from group II to group III. The change in the sign of curvature in the point ρ_0 for $V < 1$ is obvious at a lower value of a/d from Figure 3.

A qualitative comparison of the fracture curves observed (Figures 4 and 5) with those derived (Figure 2) indicates that the majority of the theoretically

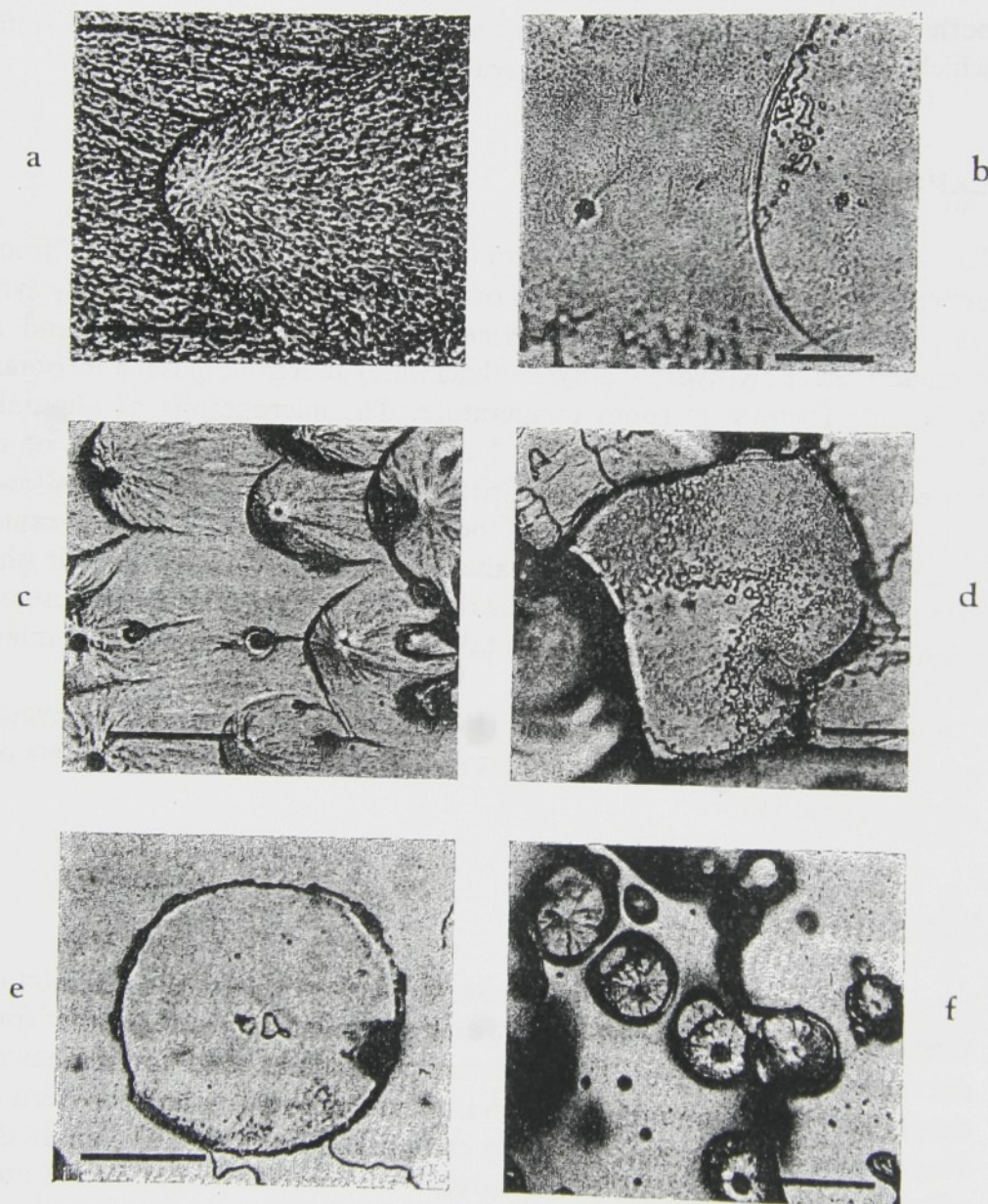


FIGURE 4a-f.

predicted shapes can actually be detected on the fracture surfaces. Open and closed curves of group II are those most frequently found (Figure 4a-c,f); circles have also been found (Figure 4e), as well as intercepts of straight lines at the points of contact of the fracture formations (Figure 5c) characteristic of group I of the fracture curves. Curves of group III have been observed for both polymeric materials and inorganic glass: the Wallner lines (Figure 4j,k) and straight lines (Figure 4g). A cardioid-like curve (Figure 4d,h) has also been found; it can belong to group II, III, or IV. Identification of this curve would require an unambiguous determination of the position of the fracture centres (cf. Table II).

The fulfilment of assumptions used for the description of the fracture curves by means of Eq. (6) can be established by verifying that both the initial and the final part of the fracture curve is formed under the same conditions. To test this finding, a comparison must be made of the parameter values of curves calculated by the first method (from the shape of the curve) applied

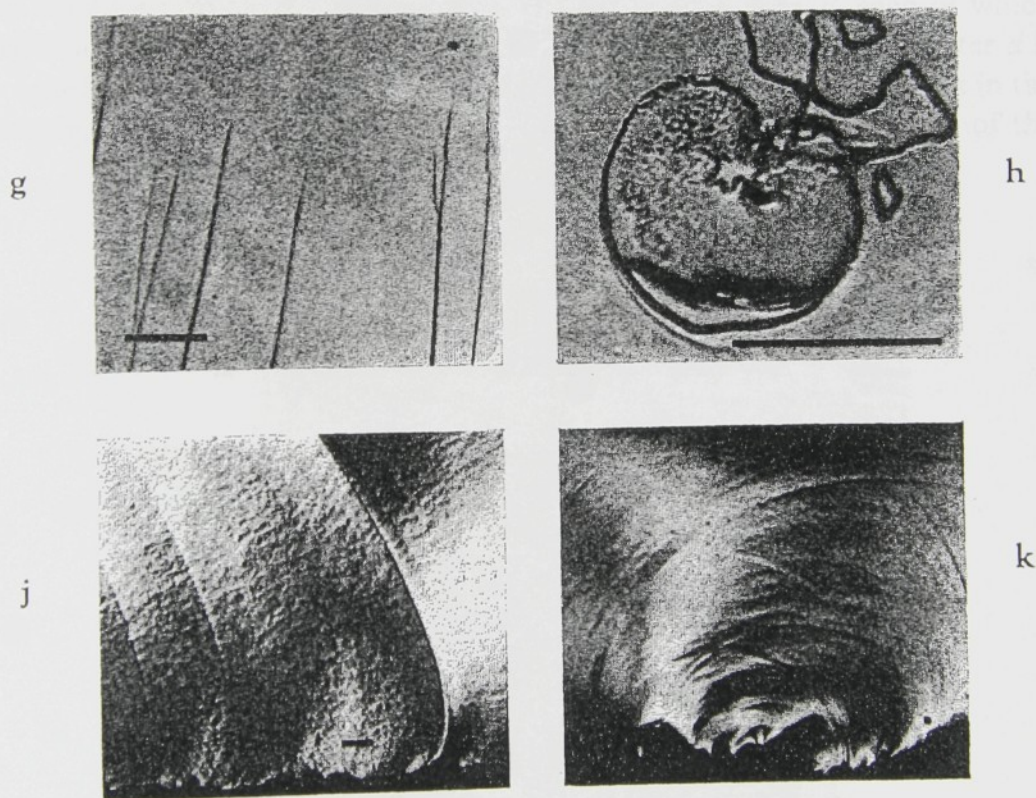


FIGURE 4g-k.

FIGURE 4 Shapes of fracture curves on fracture surfaces of brittle amorphous materials. a, poly(methyl methacrylate); b-f, polystyrene; g, poly(hydroxyethyl methacrylate); h, polystyrene; j, copolymer of methyl methacrylate and allyl methacrylate; k, inorganic glass. The bar scale represents 25 μm .

to a part of the fracture curve adjacent to the primary fracture, and also by the second method (from the diameter) which involves the beginning and the end of the curve. In this way, curves from Figure 5 (Table IV) were evaluated. The shape of curve 1 given in Figure 5a resembles the shape which is theoretically possible; Table IV also shows a very good agreement of the parameter values. Curves 2,3, Figure 5b,c reveal at the first glance the difference of the shapes from those theoretically predicted; the parameter values calculated by both methods also differ considerably. It can be calculated from the shape of parts of the curves around S adjacent to the primary centre P that the curve should theoretically be closed at a shorter (curve 2, Figure 5b) or a longer (curve 3, Figure 5c) distance from the fracture centres than the actual

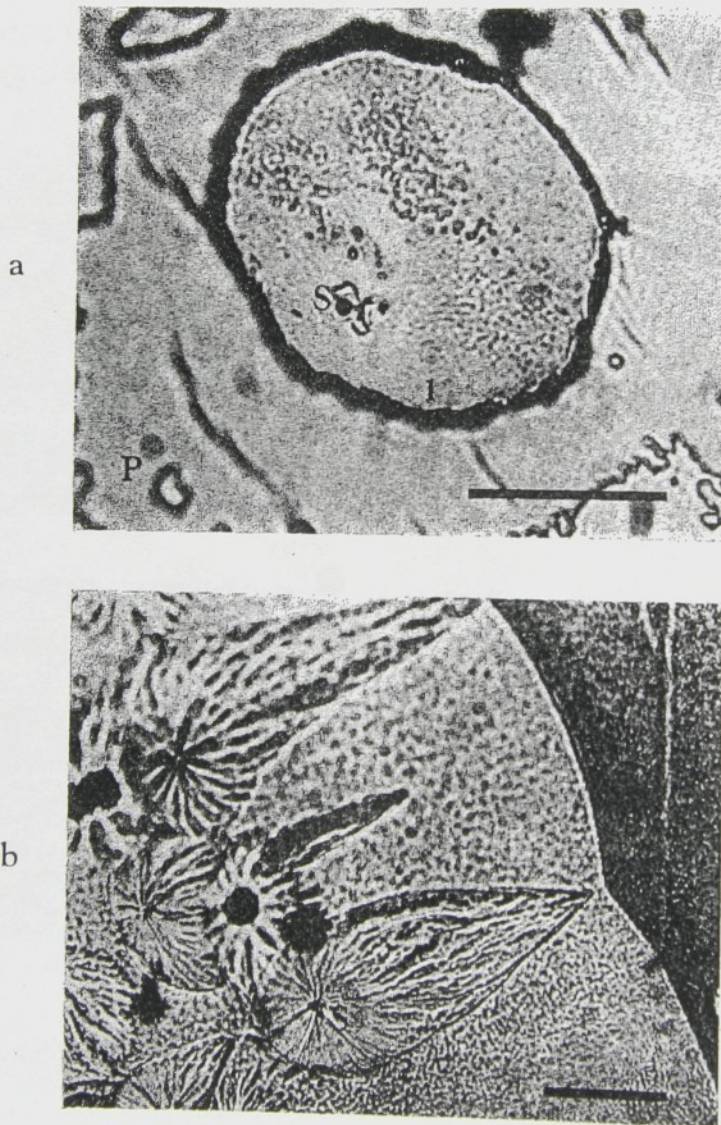


FIGURE 5a-b.

distance. This fact can be explained, in the first case, either by a sudden slowing-down of the primary fracture front or by an acceleration of the secondary front; in the second case, the explanation should probably be sought in an acceleration of the primary fracture.

This phenomenon of a sudden change in the velocity of propagation of the fracture surfaces has been observed in some cases only. In most cases, the shapes of the fracture curves resemble those theoretically derived, which together with other data found in the literature¹² indicates that the assumption of the propagation of fracture fronts at constant velocities may be justified.

The knowledge of the parameter values of the fracture curves can give important information about the mechanism of the fracture formation. As yet, this has been done by following ρ_0 depending on the distance of the respective fracture curve starting with the beginning from which the crack propagates in the material.¹¹ However, ρ_0 has no unambiguous physical interpretation (cf. Eqs. (17)–(19)). We believe that a more exact picture about the fracture propagation is offered by the parameters V , a , d , each of which can characterize a certain feature of the fracture process. The parameter d is proportional to the density of the original and fracture-initiated defects in the sample, while the activation distance a indicates the critical character of the

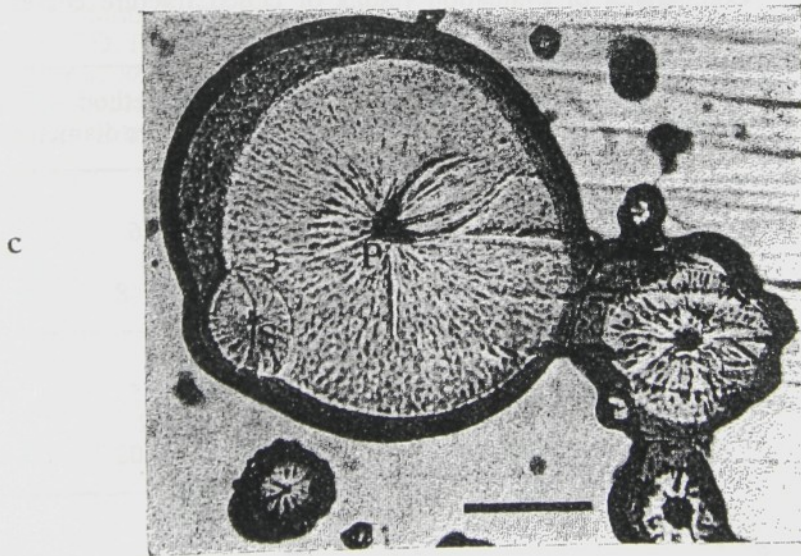


FIGURE 5c.

FIGURE 5 Closed curves whose parameters are evaluated by two methods (fracture surface of polystyrene). Evaluated parameters of curves are given in Table IV. The bar scale represents 25 μm .

TABLE III
Parameters of experimental fracture curves

V	$a(\mu\text{m})$	V	$a(\mu\text{m})$
Poly(methyl methacrylate)		Polystyrene	
1.18	43.2	1.65 ^a	24.0 ^a
1.14	26.0	1.62 ^b	51.2 ^b
1.10	27.5	1.15 ^c	0.89 ^c
1.07	32.1	Glass	
1.04	11.9		
1.03	34.4		
0.93	20.5		
		0.65 ^d	$\approx 0^d$
		0.27 ^e	$\approx 0^e$

^a Curve 1, Figure 5a; ^b Figure 4b; ^c Ref. 8, Figure 10;

^d Ref. 6, Figure 2; ^e Figure 4k.

TABLE IV
Comparison of evaluation results of closed fracture curves
obtained by two methods

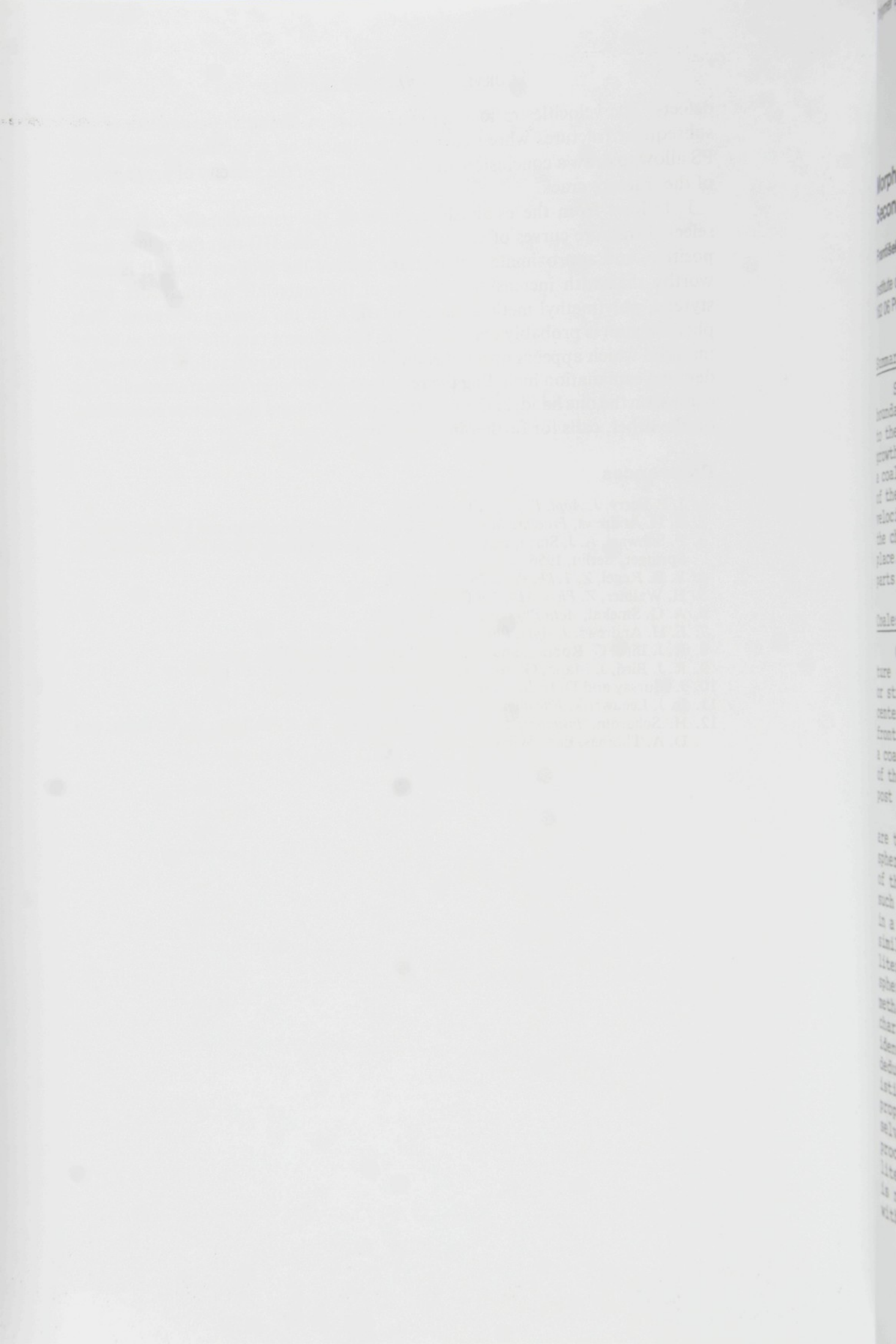
Parameter	1st method— from curve shape	2nd method— from curve diameter
Curve 1 (Figure 5a)		
V	1.3	1.6
$a(\mu\text{m})$	19	21
a/d	0.61	0.68
Curve 2 (Figure 5b)		
V	4.0	1.5
$a(\mu\text{m})$	62	32
a/d	0.06	0.03
Curve 3 (Figure 5c)		
V	2.2	7.1
$a(\mu\text{m})$	26	54
a/d	0.7	1.5

defects. The velocities ratio V and the values of the other parameters of the subsequent fractures whose centres are situated on a common straight line PS allow to draw a conclusion about the change in the velocity of propagation of the fracture crack.

It follows from the established values of the parameters V , a from the selected fracture curves of various materials (Table III) that the values a are positive, and approximately zero in the case of the Wallner lines. It is noteworthy that with increasing hardness of the materials (in the order polystyrene, poly(methyl methacrylate), glass), V on the average decreases. This phenomenon is probably connected with the different rate of relaxation of the material which appears during healing of the secondary fraction. However, a detailed explanation including the relationships between the parameters of the curves, on the one hand, and the material constants and the fracture conditions, on the other, calls for further investigation.

References

1. J. P. Berry, *J. Appl. Phys.* **33**, 1741 (1962).
2. E. H. Andrews, *Fracture in Polymers*, Oliver & Boyd, Edinburgh and London, 1968.
3. F. Schwabl, A. J. Staverman, *Die Physik der Hochpolymeren*, bd. IV, H. A. Stuart, Ed., Springer, Berlin, 1956.
4. V. R. Regel, *Z. Tekh. Phys.* **26**, 359 (1956).
5. H. Wallner, *Z. Phys.* **114**, 368 (1939).
6. A. G. Smekal, *Acta Phys. Austr.* **7**, 110 (1953).
7. E. H. Andrews, *J. Appl. Phys.* **30**, 740 (1959).
8. R. J. Bird, G. Rooney, and J. Mann, *Polymer* **12**, 742 (1971).
9. R. J. Bird, J. Mann, G. Pogany, and G. Rooney, *Polymer* **7**, 307 (1966).
10. J. Murray and D. Hull, *J. Polymer Sci. A-2*, **8**, 1521 (1970).
11. Ir. J. Leeuwerik, *Rheologica Acta* **2**, 10 (1962).
12. H. Schardin, *Fracture*, p. 297, B. L. Averbach, D. K. Felbeck, G. T. Hahn, and D. A. Thomas, Eds., Wiley, N.Y., 1959.



Morphology of Coalescence Processes: Secondary Fracture, Cracks and Spherulites

František Lednický

Institute of Macromolecular Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences,
162 06 Prague 6, Czechoslovakia

Summary

Similarity in the shapes of fracture curves and spherulite boundaries makes possible to generalize the respective theories to the case of coalescence of two spreading processes of growth, disturbances or excitations. The geometrical shape of a coalescence curve depends on three parameters: the distance of their spreading centres, the relation of spreading velocities and the time delay of the spreading. According to the character of the process, the shielding effect may take place. In this case, the coalescence curve is composed of two parts which are to be described separately.

Coalescence Processes

Coalescence process is a phenomenon where the final structure (morphology) is a result of two elementary disturbances or structures spreading or growing in all directions from two centers, A and B (Fig.1). Loci of contact of both spreading fronts form a coalescence surface (three-dimensional case) or a coalescence curve (coalescence in a plane). From an analysis of the coalescence formations it is possible to estimate *ex post* some important parameters of the process.

Typical examples of the coalescence process in polymers are the formation of fracture curves on fracture surfaces and spherulitic growth during crystallization. The general rules of the coalescence process are responsible for the fact that such widely different processes as mentioned above may result in a very similar shape of coalescence curves (Fig.2). This similarity is the obvious reason of several mistakes in literature where the authors tried to prove the existence of spherulites in amorphous polymers, e.g. in the polymethylmethacrylate used for aircraft windows. The knowledge of the character of coalescence process is important not only for the identification of morphology: it makes possible additional deductions concerning the structure, e.g., growth characteristics of particular formations and sometimes even the final properties of the material. In this paper we restrict ourselves to a two-dimensional analysis of the coalescence process (curves on fracture surfaces, the growth of spherulites in a thin layer). A generalization to three dimensions is not difficult (LEDNICKÝ 1977) because of the axial symmetry with respect to the straight line connecting centers A and B.

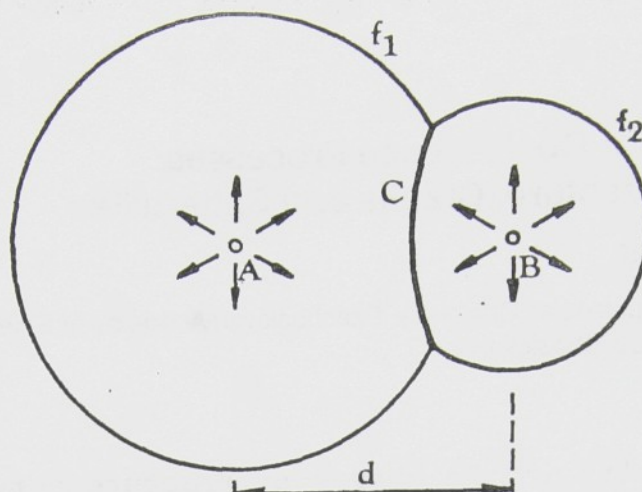


Fig.1. Scheme of the formation of coalescence curves

First papers on coalescence processes dealt with a qualitative explanation of the morphology and formation of fracture curves; only some of the curves were interpreted in mathematical terms (SCHWARZL and STAVERMAN 1956, REGEL 1956, ANDREWS 1959 and 1968) with simplifying assumptions. Classification of all possible kinds of fracture curves was suggested later, after a detailed mathematical description of the process resulting from the interaction of two elementary processes has been developed (LEDNICKÝ and PELZBAUER 1973). The theory enables one to estimate the acceleration of the fracture front from the parameters of consecutive fracture curves (LEDNICKÝ and PELZBAUER 1975). The same mathematical treatment was used for the evaluation of relative growth rate of poly(ethylene oxide) spherulites. The method (LEDNICKÝ 1977) was tested for materials yielding one and/or two types of spherulites growing simultaneously.

Information obtained from the shape of spherulite boundaries proved to be very useful in studying the crystallization process, viz. for the estimation of nucleation kinetics (PAKULA et al. 1979, GALESKI and PIÓRKOWSKA 1980). The possibility of computer evaluation of crystalline polymeric systems (GALESKI 1981, GALESKI and PIÓRKOWSKA 1981 and 1983) has been investigated. An analysis of the spherulite boundary shapes (VARGA 1983) based on the same assumptions as that of the coalescence processes of the secondary fractures (LEDNICKÝ and PELZBAUER 1973) was used to characterize the cylindric crystallization of polypropylene (VARGA 1983).

Theory

The general quantitative description of the coalescence process (LEDNICKÝ 1977, LEDNICKÝ and PELZBAUER 1973, VARGA 1983) includes its basic characteristics: two growth processes spreading from two centers separated by a distance d (Fig.1), one of which is delayed by time t_0 ; their velocities are constant (but not necessarily the same). Let us assume that by

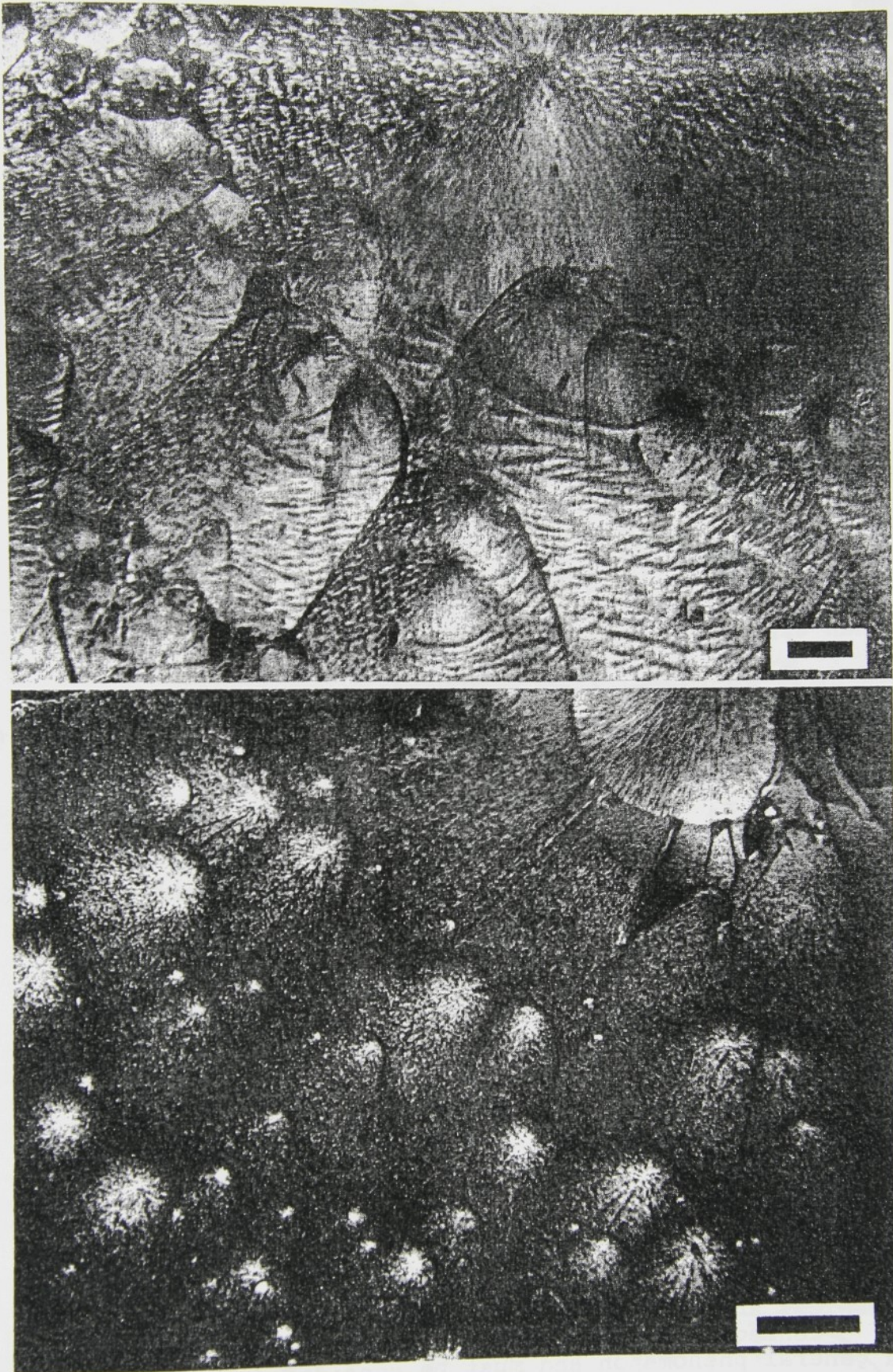


Fig.2. Morphological similarity of different coalescence formations
 a spherulites of poly(ethylene oxide) POLYOX WRS 35 (two-dimensional spherulites grown from the melt at room temperature; non-polarized transmitted light;) b curves on the fracture surface of poly(methyl methacrylate) (metal-coated surface, reflected light). The bar scale represents 100 μm .

time t the growth front f_1 has spread to the distance

$$r_1 = v_1 \cdot (t + t_0) \quad (1)$$

from the point A while the growth front f_2 has spread to the distance

$$r_2 = v_2 \cdot t \quad (2)$$

from the point B; let

$$a = d - v_1 \cdot t_0$$

be the activation distance (nucleation distance in the case of spherulitic crystallization), i.e. the distance of the front f_1 from center B at the moment t_0 when the front f_2 starts spreading;

$$V = v_1/v_2$$

is the relative growth rate. The coalescence curve C can be then expressed, e.g., in polar coordinates ρ , ϕ in the form

$$\rho^2 \frac{1 - V^2}{d} - 2\rho[V(1 - \frac{a}{d}) + \cos \phi] + a(2 - \frac{a}{d}) = 0 \quad (3)$$

where $\rho \equiv r_2$ and $\phi = 0$ defines the direction from center B to center A. Shapes of theoretical coalescence curves are determined by the three parameters V , a , d of equation (3); the curves can be either open or closed (LEDNICKÝ and PELZBAUER 1973) (Fig.3).

Discussion

Most of the observed coalescence formations (LEDNICKÝ and PELZBAUER 1973, LEDNICKÝ 1977, VARGA 1983) are in agreement with the coalescence theory. On the other hand, several shapes not predicted by the theory were observed; closed coalescence curves characterized by a kink at the point where the curve closes during the growth (LEDNICKÝ and PELZBAUER 1973). This effect was studied in the case of spherulitic crystallization (LEDNICKÝ 1984) and the shielding effect was proved to be responsible, caused by the newly-grown spherulite. (The main demonstration of the shielding effect are the optical effects in polarized light, Fig.4.) Shielding may take place in the case of fracture surface curves as well (cf. Fig.5 in LEDNICKÝ and PELZBAUER 1973).

Consequently, the shielding mechanism is to be taken as a general phenomenon and must be considered when evaluating coalescence curves. Mathematical details have been published elsewhere (LEDNICKÝ 1984). The corresponding coalescence curve then must not be considered as resulting from a single coalescence process; its closing part is influenced by two

Fig.3. Examples of the theoretical shapes of coalescence curves classified according to the respective values of a and d (LEDNICKY and PELZBAUER 1973)
1/d $\neq$ 0 (a,b,d,f); 1/d = 0 (c,e,g); a = d (b,c); a = 0 (d,e); a < 0 (f,g). Numbers at curves denote the value of parameter V.

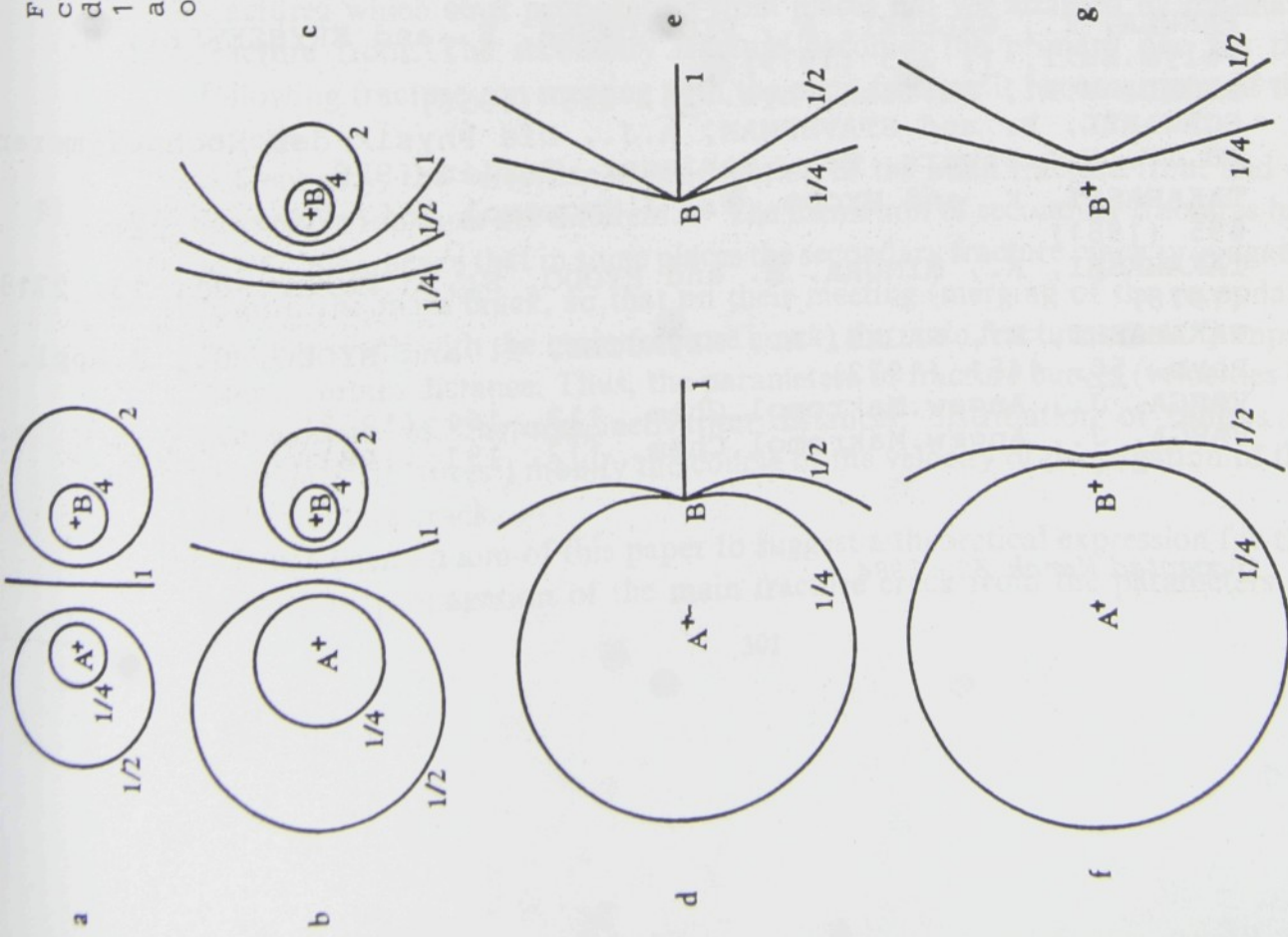
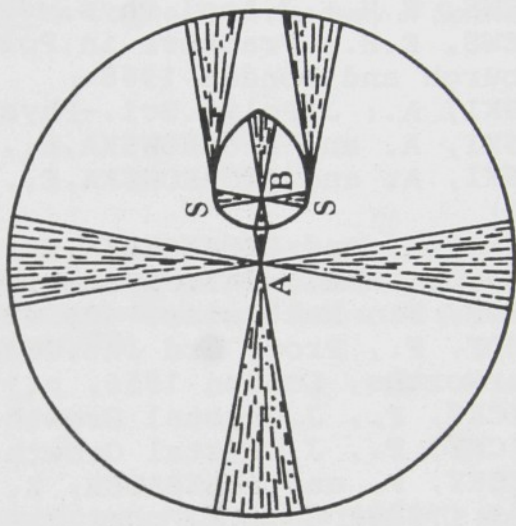


Fig.4. Scheme of the shielding effect of spherulitic growth



processes starting respectively at points B and S (shielding points - Fig.4).

The existence of coalescence processes is not necessarily restricted to either fracture surface curves and spherulite boundaries or to polymeric materials. They can arise wherever two waves interfere, especially when their velocities of spreading are different. The coalescence process has been used for the measurement of fracture speed by marking the proceeding fracture front by letting it interact with ultrasonic shear waves (cf. KERKHOF 1953 and 1956, GREENWOOD 1972, TAKAHASHI et al. 1978 and 1979, TAKAHASHI and HYODO 1981). Owing to its general validity, further applications can be expected.

References

- ANDREWS, E.H.: J.Appl.Phys. 30, 740 (1959)
 ANDREWS, E.H.: Fracture in Polymers, Oliver and Boyd, Edinburgh and London 1968
 GALESKI, A.: J.Polym.Sci.-Phys. 19, 721 (1981)
 GALESKI, A. and PIÓRKOWSKA, E., Polym.Bull. 2, 1 (1980)
 GALESKI, A. and PIÓRKOWSKA, E., J.Polym.Sci.-Phys. 19, 731 (1981)
 GALESKI, A. and PIÓRKOWSKA, E., Colloid Polym.Sci. 261, 1 (1983)
 GREENWOOD, J.H., Int.J.Fract.Mech. 8, 183 (1972)
 KERKHOF, F., Naturwiss. 40, 478 (1953)
 KERKHOF, F., Proc. 3rd Int.Congr. High-Speed Photography, Butterworths, London 1956, p.194
 LEDNICKÝ, F., J.Crystal Growth 38, 353 (1977)
 LEDNICKÝ, F., J.Crystal Growth, submitted for publication 1984
 LEDNICKÝ, F. and PELZBAUER, Z., Internat.J.Polymeric Mater. 2, 149 (1973)
 LEDNICKÝ, F. and PELZBAUER, Z., Internat.J.Polymeric Mater. 3, 301 (1975)
 PAKULA, T., GALESKI, A., PIÓRKOWSKA, E. and KRYSZEWSKI, M., Polym.Bull. 1, 275 (1979)
 REGEL, V.R., Zh.Tekh.Phys. 26, 359 (1956)
 SCHWARZL, F. and STAVERMAN, A.J., Die Physik der Hochpolymeren, Bd.IV, H.A.Stuart, Ed., Springer, Berlin 1956
 TAKAHASHI, K. and HYODO, S., J.Macromol.Sci.-Phys. B 19, 695 (1981)
 TAKAHASHI, K., KIMURA, M. and HYODO, S., J.Mater.Sci. 13, 2718 (1978)
 TAKAHASHI, K., NAGAI, A., MIYAUCHI, Y. and HYODO, S., J.Appl. Phys. 50, 4451 (1972)
 VARGA, J., Angew.Makromol.Chem. 112, 161 (1983)
 VARGA, J., Angew.Makromol.Chem. 112, 191 (1983)

Accepted March 30, 1984

Determination of Changes in Fracture Propagation from Fracture Curves

F. LEDNICKÝ and Z. PELZBAUER

*Institute of Macromolecular Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences
162 06 Prague 6, Czechoslovakia*

(Received August 26, 1974)

A method for the calculation of a change in the local and translational velocity of crack propagation has been suggested from the shape and distribution of curves on the fracture surface. The relation between the calculated velocities and the fracture surface morphology has been proven for poly(methyl methacrylate).

INTRODUCTION

Fracture cracks in brittle polymeric materials usually originate and propagate in the craze^{1,2} (Figure 1a). This is connected with the formation of secondary fractures which start propagating from places not yet attained by the main fracture front. The secondary fracture becomes the primary one for the following fracture; on meeting with the main fracture it becomes part of the latter.

Generally, the velocities of propagation of the main fracture front and of secondary fractures are different.^{3,4} The formation of secondary fractures has as its consequence that in some places the secondary fracture crack propagates toward the main crack, so that on their meeting (merging of the secondary fracture crack with the main fracture crack) the main fracture crack "jumps" over a certain distance. Thus, the parameters of fracture curves (velocities of propagation of fractures, activation distances, distribution of centres of secondary fractures⁴) modify the course of the velocity of propagation of the main fracture crack.

It has been an aim of this paper to suggest a theoretical expression for the velocity of propagation of the main fracture crack from the parameters of

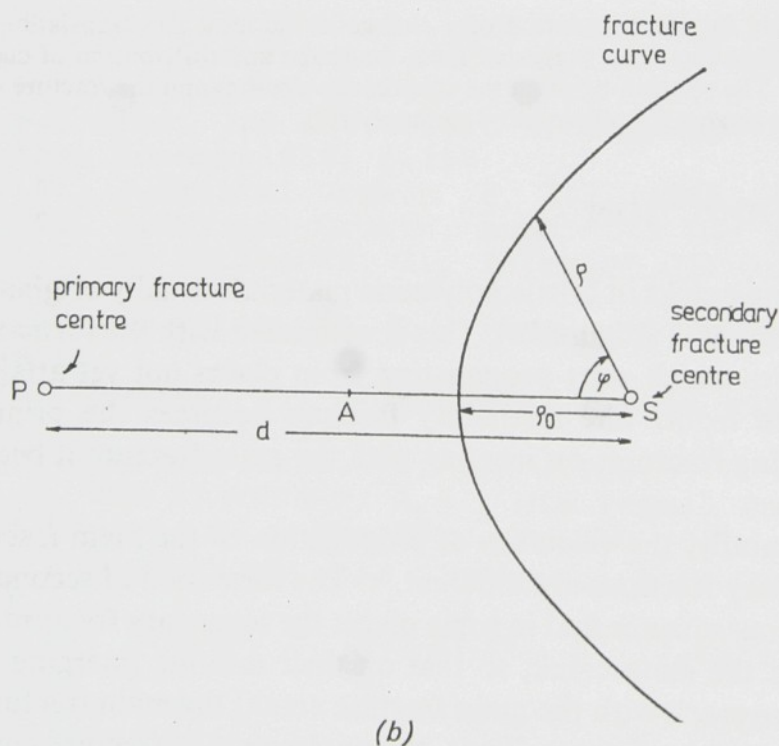
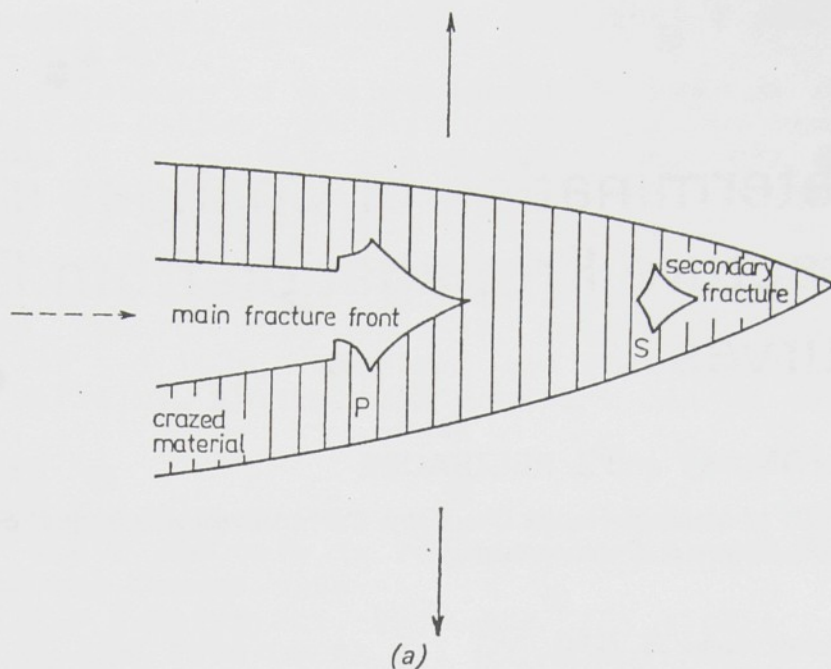


FIGURE 1 Schematic view of fracture crack propagating over secondary fractures (a) and definition of parameters of fracture curves (b) P and S are centres of the primary and or secondary crack, respectively. Full arrow indicates direction of the applied mechanical stress, broken arrow indicates direction of propagation of the fracture crack. Dimensions in direction of the applied stress are greatly magnified.

fracture curves and to apply the result to the calculation of changes in the velocity of the crack propagation from the morphology of the fracture surface of poly(methyl methacrylate).

CALCULATION OF THE VELOCITY OF PROPAGATION OF THE CRACK

The existence of secondary fracture processes is demonstrated by the occurrence of characteristic curves on the fracture surface^{3,5-7} arising on the meeting of the primary crack with the secondary one (Figure 1b). The shape of the fracture curve depends on the velocities of propagation of both the primary and secondary fracture, on the distances between the centres of both fractures, d , and on the activation distance $a = \overline{AS}$, i.e. on the distance between the front of the primary fracture and the centre of the secondary fracture S at a moment when the secondary fracture starts spreading.⁴

If the assumptions of an isotropic propagation in planes perpendicular to the direction of the acting force and of the independence of the velocity of fracture cracks propagation of time are fulfilled for the fracture fronts, the equation

$$\rho^2(1-V^2)/d - 2\rho[V(1-a/d) + \cos\varphi] + a(2 - a/d) = 0 \quad (1)$$

describing the shape of the fracture curve allows the determination (by using nonlinear regression method) of the basic parameters V , as needed for the evaluation of the course of the velocity of the fracture crack propagating over the secondary cracks.⁴ V is the ratio of the respective velocities of propagation of the primary and secondary fractures, ρ and φ are polar coordinates of the fracture curve (Figure 1b). The distance between the fracture centres can be measured directly on the fracture surface. It is useful when calculating the velocity of the fracture crack propagation to employ the minimum value of the position vector ρ_0 (which can be measured directly and which together with the basic parameters V , a , d is bound by Eq. (1) expressed for $\varphi = 0$) instead of the activation distance a .

The validity of Eq. (1) for the shape of the fracture curves makes it possible to express the velocity of the fracture crack propagation. To calculate them one has to assume that the individual centres of secondary fractures lie on a straight line behind each other. Such an assumption is not too restricting, since in practice series of subsequent fracture curves are found quite frequently. Slight deviations from the distribution on the straight line are not important and the pathway of the fracture can be approximated by its projections onto the direction of propagation of the main fracture crack. The average velocity of fracture crack propagation from the beginning of the fracture (or from the

starting point on the fracture surface) up to the place of origin of the i th secondary fracture differs from the average velocity of propagation of secondary fractures; the velocity increment corresponds to a shortening of the length of the fracture crack by intercepts in which the secondary fractures have propagated to meet the main fracture crack, and look as if they were "jumped over" when both fractures join.

A valuable information on the crack propagation is provided by the local fracture velocity, u_i , defined as the average rate at which the main fracture crack propagates over the region of the i th secondary fracture (i.e. it also includes the jump in the crack propagation).

If t_i is the time during which the fracture crack propagates from the centre of the primary fracture to a distance s_i (Figure 2), i.e. before the preceding

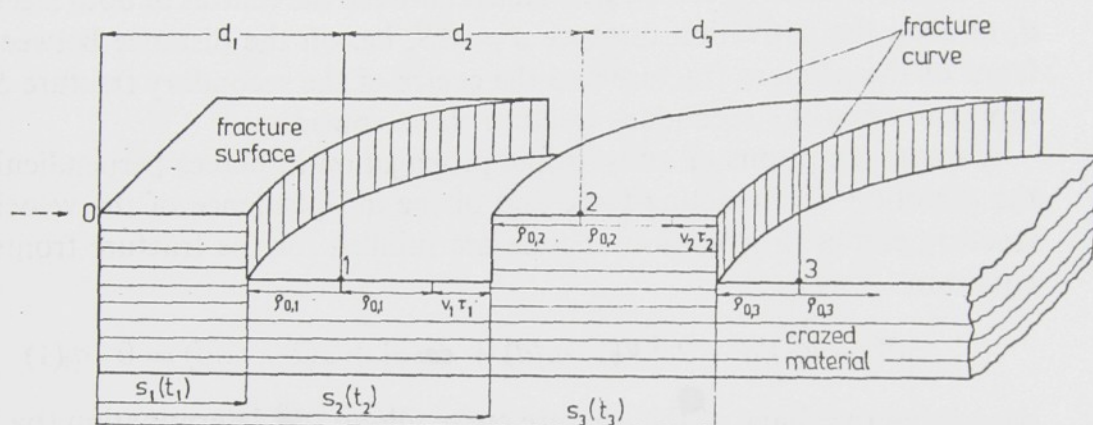


FIGURE 2 Schematic view of a series of fracture curves on fracture surface gradually arising on the straight line in the direction of propagation of the fracture crack. The direction of propagation is indicated by a broken arrow. Fracture is gradually formed from centres 0, 1, 2, 3; fracture curves have been made visible by cutting out a steplike relief in the meeting points of the individual fracture fronts.

crack joins the i th secondary fracture crack, and if τ_i is the time during which the propagating main fracture crack propagates over the region of the i th secondary fracture, it holds

$$t_i + \tau_i = t_{i+1} \quad (2)$$

with $i = 1, 2, 3, \dots$. One can see from Figure 2 that

$$t_i = t_1 + \sum_{k=1}^{i-1} \tau_k \quad (3)$$

$$s_i = \sum_{k=1}^i d_k - \rho_0 l \quad (4)$$

$$\tau_k = \frac{d_{k+1} - (\rho_{0,k+1} + \rho_{0,k})}{v_k} \quad (5)$$

$k = 1, 2, 3, \dots, v_k$ is the velocity of the fracture crack propagation of the k th secondary fracture. In accordance with Eq. (1) it holds

$$V_i = v_{i-1}/v_i, \quad (6)$$

and hence

$$v_i = v_0 / \prod_{k=1}^i V_k, \quad (7)$$

v_0 being the initial propagation rate of the crack to which our measurements are related. According to the above definition,

$$u_i = (s_{i+1} - s_i) / \tau_i. \quad (8)$$

Eqs. (4) through 7 give the relative local velocity

$$u_i/v_0 = \frac{d_{i+1} - \rho_{0,i+1} + \rho_{0,i}}{(d_{i+1} - \rho_{0,i+1} - \rho_{0,i})L \prod_{k=1}^i V_k}. \quad (9)$$

The variation of the ratio u_i/v_0 in the individual places of the fracture surface indicates an acceleration or slowing-down of the propagation of the main fracture crack in the regions under investigation where secondary fracture cracks become operative.

In order to achieve correlation with macroscopic measurements of the velocity of crack propagation (determined from the time of crack propagation between two detection points) it is necessary to express the translational velocity of the crack (the average velocity of the main crack propagation). The translational velocity, w_i , is determined from the time t_i during which the crack propagates to a distance s_i :

$$w_i = s_i / t_i. \quad (10)$$

From Eqs (2) through (7) the relative translational velocity is expressed by

$$w_i/v_0 = \frac{\sum_{k=1}^i d_k - \rho_{0,i}}{d_1 - \rho_{0,1} + \sum_{k=1}^{i-1} \left\{ [d_{k+1} - (\rho_{0,k+1} + \rho_{0,k})] \prod_{l=1}^k V_l \right\}}. \quad (11)$$

Here, v_0 again is the initial rate to which the measurements are related. For large i the relative translation velocity w_i/v_0 approaches a certain limit affected by the average parameters of the fracture curves. The effect of the individual parameters on u_i/v_0 , w_i/v_0 can be estimated from a model example of a hypothetical series of fracture curves with parameters chosen in advances (Figure 3), the same for all fracture curves ($\rho_{0,i} = \rho_0$, $V_i = V$, $d_i = 1$). The local velocity

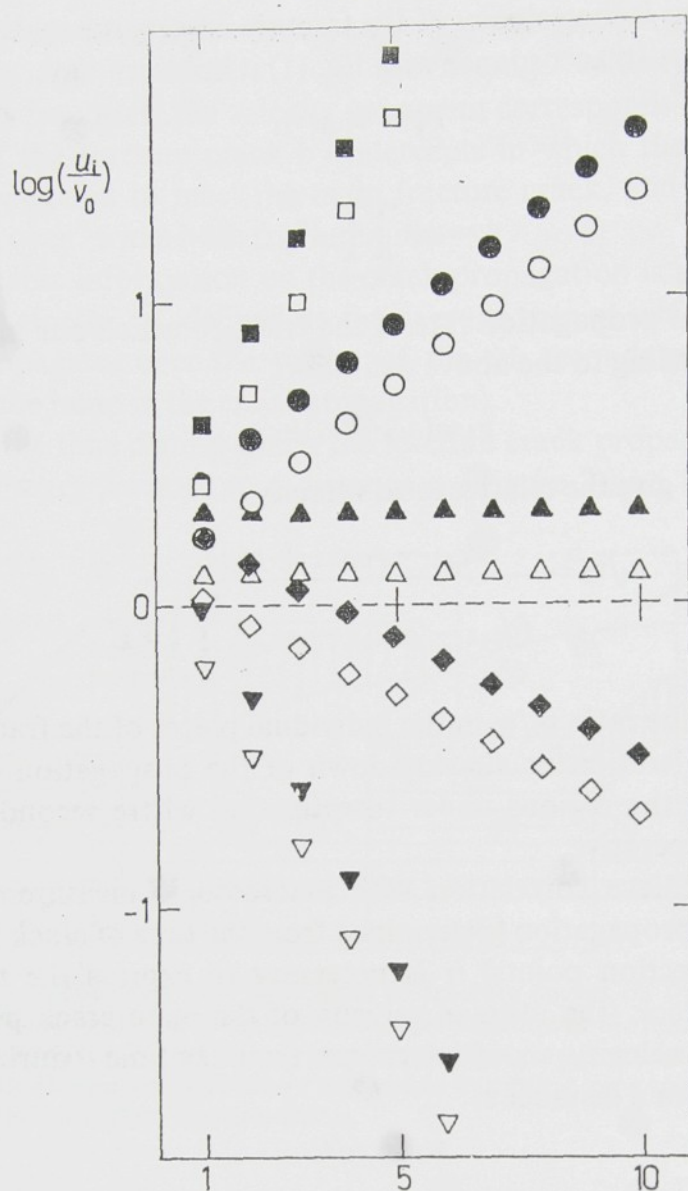


FIGURE 3a

u_i increases with increasing ρ_0 and decreases with increasing ratio of the velocities V . It can be seen from both Eq. (11) and Figure 3 that the translational velocity of crack propagation not only represents the individual elementary fracture processes, but depends on the distribution of the fracture centres and on the individual velocities of propagation of secondary fractures, and also on the place in which the translational velocity is measured.

In a real case, however, the situation is complicated by the different character of all the three parameters, d_i , $\rho_{0,i}$, V_i of the individual fracture curves. To evaluate the course of the crack velocity (local or translational) it is necessary to measure d_i , $\rho_{0,i}$, and to determine V_i from the shape of the curve by non-linear regression analysis.⁴

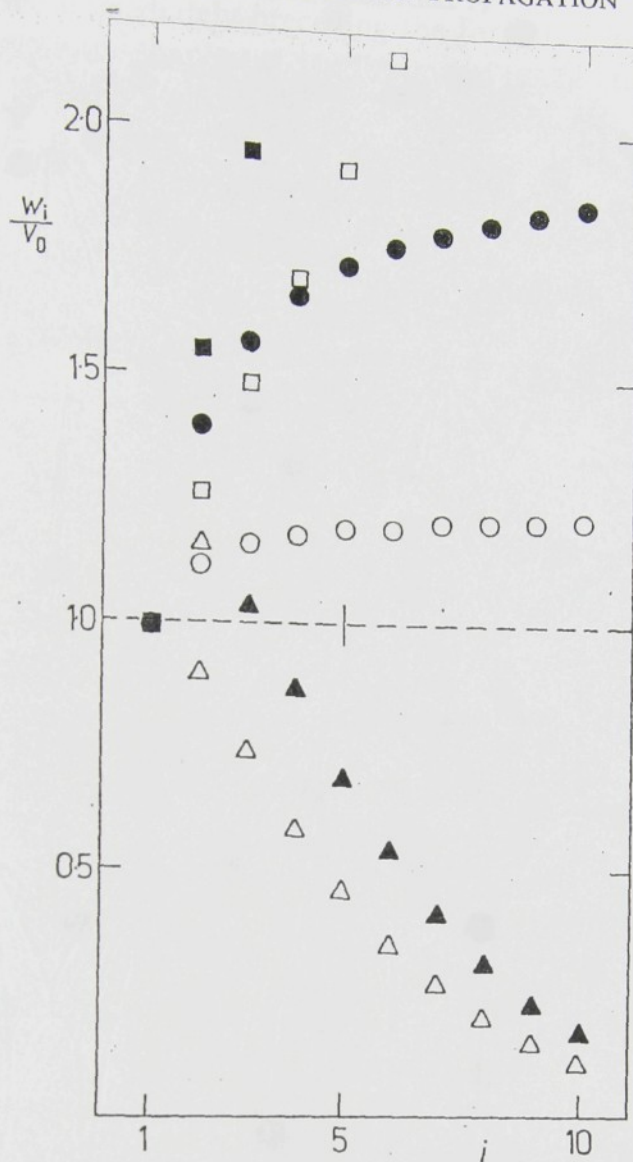


FIGURE 3b

FIGURE 3 Model example of the dependence of the relative velocity of the crack propagation on the number, i , of subsequent secondary fracture processes included in the calculations at constant parameters of fracture curves (a) logarithms of local relative velocity $\log(u_i/v_0)$ illustration of Eq. (9). Full symbols denote values corresponding to $\rho_0=0.25$; empty symbols $\rho_0=0.1$, $V=0.5$ ($\square$); 0.75 ($\circ$); 1 ($\triangle$); 1.2 ($\diamond$); 2 (∇); (b) translational relative velocity w_i/v_0 (illustration of Eq. (11)). Full symbols denote values corresponding to $\rho_0=0.25$; empty symbols $\rho_0=0.1$, $V=0.75$ ($\square$); 1 ($\circ$); 1.5 ($\triangle$). In all cases $w_i/v_0=1$ for $i=1$.

EXPERIMENTAL RESULTS

The relative local velocities and relative translational velocities of the fracture propagation were determined from a series of connected fracture curves due to fracture propagation in the impact test of poly(methyl methacrylate) (Figure 4). The fracture curves under investigation were chosen from the region of the

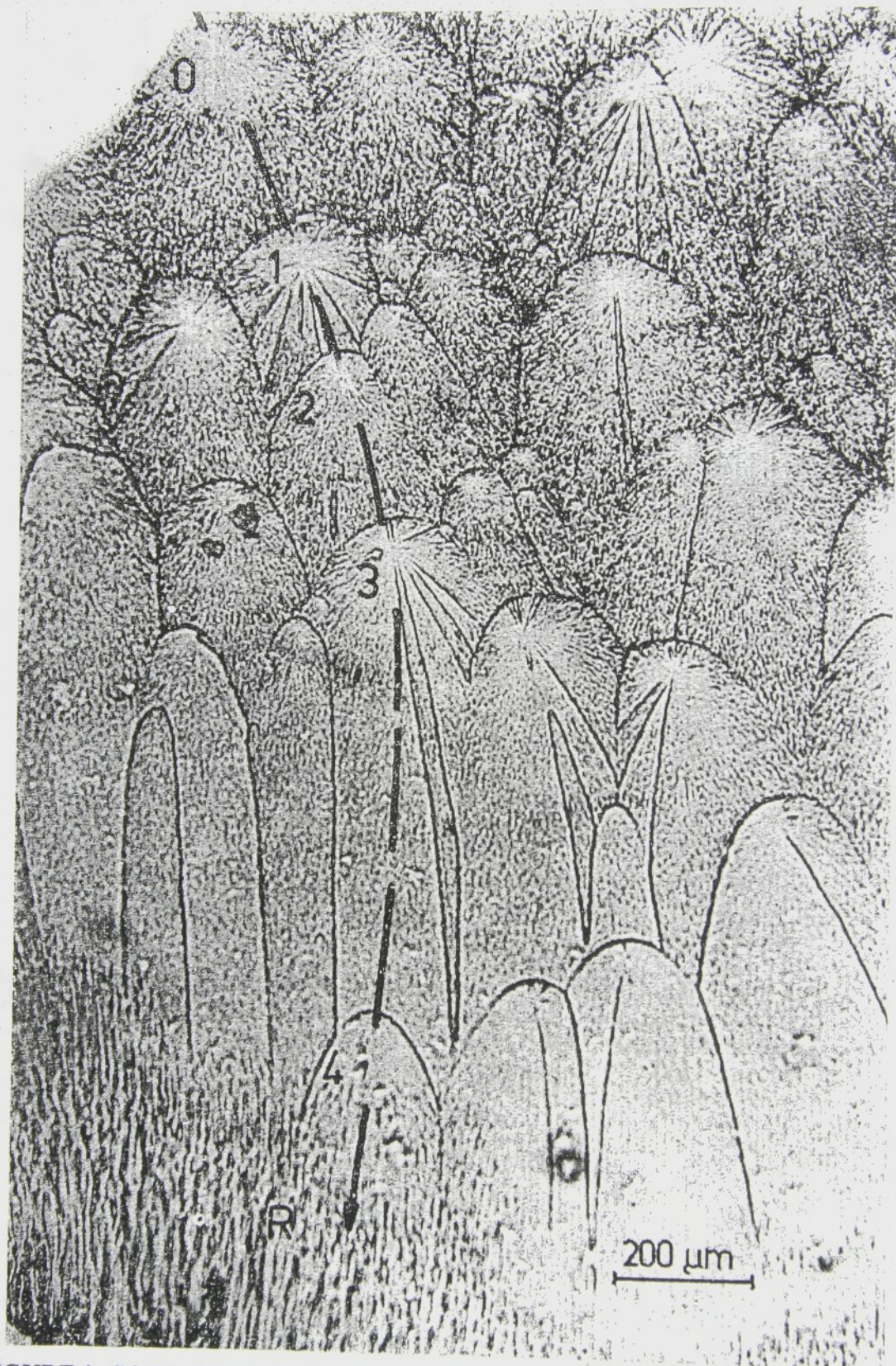


FIGURE 4 Light micrograph of a replica of fracture surface of poly(methyl methacrylate). Result of evaluation of the series of fracture curves is given in Table I.

fracture surface immediately preceding the formation of a rough area. It is obvious that both the shape and distribution of the fracture curves vary while approaching to the rough region R . This difference in the morphology of fracture curves is accompanied by very distinct changes in the parameters d_i , $\rho_{0,i}$, V_i , and also in the relative velocities of fracture propagation u_i/v_0 , w_i/v_0 calculated from these parameters by using Eqs. (9) and (11). Table I).

TABLE I
Relative velocities of fracture propagation evaluated from a series of subsequent fracture curves in Figure 4

Curve (i)	d_i^a μm	$\rho_{0,i}^b$ μm	V_i^c	u_i/v_0^d	w_i/v_0^e
1	304	51	0.97	2.53	1.00
2	174	22	0.88	0.958	1.36
3	294	53	1.34	0.637	1.18
4	768	39	1.26	—	0.825

^aDistance between the centres of the secondary fractures (distances were measured on the micrograph of the fracture surface);

^bDistance between the centre of the secondary fracture and the top of the fracture curve;

^cRatio of the velocities of subsequent secondary fractures (cf. Eq. (6));

^dRelative local velocity of fracture crack propagation;

^eRelative translation velocity of fracture crack propagation.

DISCUSSION

The method of determination of the relative velocity (local and translational) of the fracture crack propagating over secondary cracks can be applied if the expression of the individual forming fracture curves by means of Eq. (1) is valid. Eq. (1) was derived assuming that fracture cracks propagate isotropically in planes not too distant from each other and perpendicular to the direction of the acting mechanical stress, and also that the propagation rates of the individual fracture cracks are constant. It appears, however, that the assumptions are fulfilled in most cases; their invalidity would be reflected in differences of the surface morphology inside fracture curves and in a deviation of the calculated shape of the curve from the real one.⁴

The acceleration in the propagation of the fracture front depends on the magnitude of the part of the fracture path which is "jumped over", that is, the magnitude of $\rho_{0,i}/d_i$, and also on the other fracture parameters (cf. Eqs. (9) and (11)). The effect is best illustrated by a model example of subsequent fractures (Figure 3): both the relative local velocity and the relative transitional velocity of crack propagation increase with increasing $\rho_{0,i}/d_i$. A lasting

acceleration of the propagating crack with respect to the velocity of v_0 the reference crack occurs owing to "jumps" already at $V = 1$; a temporary acceleration (in the proximity of the beginning of the fracture crack pathway) appears even in that case when the secondary fracture propagates slower than the primary one, i.e. $V > 1$, if $\rho_0 > d(V - 1)/2V$. In a real case when the parameters of the fracture curves differ for subsequent fractures the oscillating values of d_i , $\rho_{0,i}$, V_i give no clear indication of the trend, which on the other hand is distinctly seen from the calculated relative velocities (Table I).

Pronounced changes in the relative local velocity of propagation of the fracture crack can be expected in those places of the fracture surface where its morphology changes.

A calculation carried out by the procedure suggested above showed that already at a distance of 2 mm from the relatively coarser region R (Figure 4) the fracture crack propagation is slowed down. This phenomenon could be explained by the energy consumption before the region R by the initiation of a large number of secondary fractures in the region R .

References

1. J. P. Berry, *J. Appl. Phys.* **33**, 1741 (1962).
2. R. P. Kambour, *J. Polym. Sci.* **A2**, **4**, 349 (1966).
3. V. R. Regel', *Zh. Tekh. Phys.* **26**, 359 (1956).
4. F. Lednický and Z. Pelzbauer, *Intern. J. Polymeric Mater.* **2**, 149 (1973).
5. J. P. Berry, in *Fracture Processes in Polymeric Solids*, p. 195, Rosen B., Ed., J. Wiley, N.Y. 1964.
6. Ir. J. Leeuwerik, *Rheologica Acta* **2**, 10 (1962).
7. F. Lednický and Z. Pelzbauer, *J. Polym. Sci.* **38C**, 375 (1972).

Removal of the Craze Layer from a Polymer Fracture Surface by Etching in a Glow Discharge*

The internal morphology of massive polymer specimens is very often characterized by electron microscopy of fracture surfaces. To avoid an "artefact" procedure, it is necessary either to deduce the original structure from the craze structure, or to evaluate the original structure directly after etching off the craze layer.

The craze layer on fracture surfaces of glassy amorphous polymers arises by breaking of a craze preceding the crack.¹ The existence of such a layer on the fracture surface leads to color effects due to the interference of light beams reflected from the lower and upper boundary of the layer.²

In an earlier paper we suggested a new interferometric method for the determination of the optical thickness of the craze layer.³ The method is based on the shifting of extinction bands of the same thickness with the wavelength of the incident light. Optical thickness in the place of the extinction band is calculated from the equation $D = (2k + 1)\lambda/4$, where λ is the wavelength of light and k is the order of interference of the band determined from the magnitude of the shift of the respective band with the change in λ . A good correlation has been obtained between the results of this method on the one hand and direct measurement of the geometrical layer thickness by electron microscopy⁴ on the other. On the fracture surface of poly(methyl methacrylate) obtained by fracturing at 25°C we thus detected a craze layer of optical thickness 0.7–1.2 μm ; the decrease in the refractive index in the layer was interpreted in accordance with Kambour⁵ by "dilution" of the polymer with 40% of small holes.

The correctness of the method³ suggested for the determination of the optical thickness of a craze layer has been recently confirmed by Doyle⁶ for polystyrene; although he measured the geometrical thickness in a different way, namely, from the height of the step in those places where the craze layer became detached from the craze-bulk boundary. This technique is not subject to the error of possible deformation during ultramicrotomy,⁴ but it does not allow measurement of the layer thickness at any arbitrarily chosen point.

In this paper we describe a successful technique of removal of the craze layer from the fracture surface of poly(methyl methacrylate) by its gradual degradation in glow discharge, i.e., by the method of etching which is widely applied in the electron microscopy of polymers.⁷ The etching process was followed by measuring the optical thickness of the layer. The dependence on the etching time enables new information to be gathered about the mechanism of etching and the homogeneity of the craze layer, and also about the geometrical thickness of the layer at any point if the rate of etching is known.

The etching of the fracture surface of poly(methyl methacrylate) was carried out with apparatus⁷ producing a high-frequency discharge in nitrogen at a frequency of 18 MHz, pressure 2×10^{-2} torr, and output power not exceeding 15 W. The fracture surface was obtained by bending the specimen at room temperature.

While the interference colors of the craze layer gradually fade away and disappear during annealing of the fractured sample, with the position of the extinction bands still unchanged,⁴ the situation arising during etching in glow discharge at room temperature is just the opposite, as shown qualitatively in Figure 1. Hence an important conclusion may be drawn, namely, that the layer structure changes on heating (similarly to healing of the craze⁸), while etching scarcely affects the structure, only reducing the layer thickness. The onset of healing of the craze layer reduces the reflection of light from the boundary, which leads to the disappearance of the interference colors. The fact that no such phenomenon is observed if etching is carried out in a glow discharge indicates that the specific surface effect is accompanied by minimal heating of the sample.

* Presented in part on the 13th Conference of the Czechoslovak Electron Microscopical Society, Olomouc, September 1973.

Further information on the etching process and the craze layer is afforded by the decrease in optical thickness with etching time evaluated by the interference method³ along the main axis of a typical parabola, as in Figure 1. The plot shows an increase in the optical thickness with the distance r (measured from the focus of the parabola, i.e., from the center of the secondary fracture in the direction of the main fracture crack propagation) and a decrease in this profile with the etching time. The existence of a minimum in the optical thickness of the craze layer in the center of the secondary fracture has been described and interpreted earlier;^{4,6} here we note only the reduction in thickness due to etching. By plotting the data from Figure 2 in the respective co-

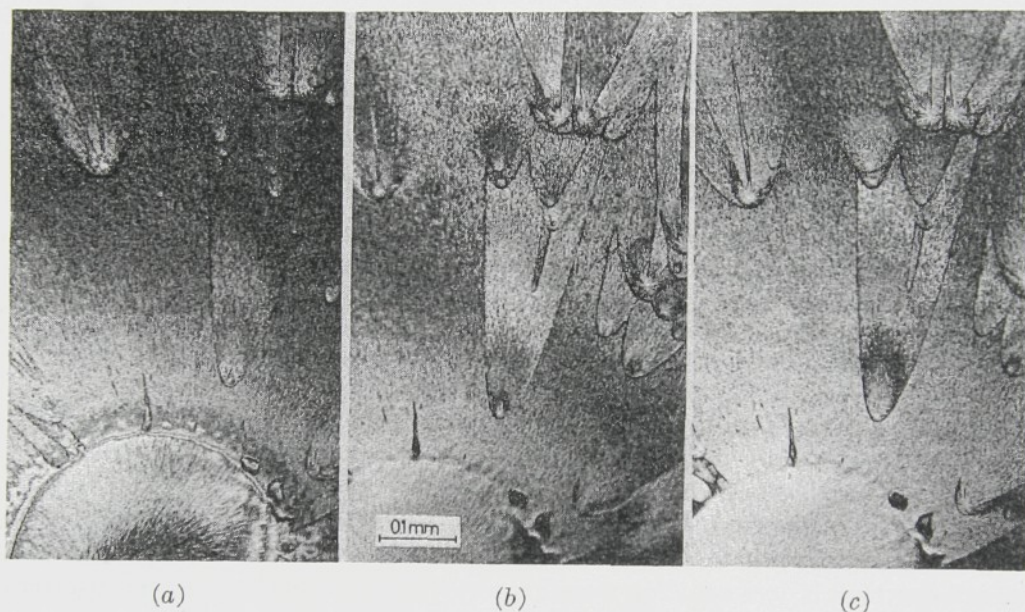


Fig. 1. Change of interference phenomena on a fracture surface of poly(methyl methacrylate) with etching time (in reflected monochromatic light, wavelength 548 nm). Etching times: 0 (a), 30 (b) and 42 minutes (c).

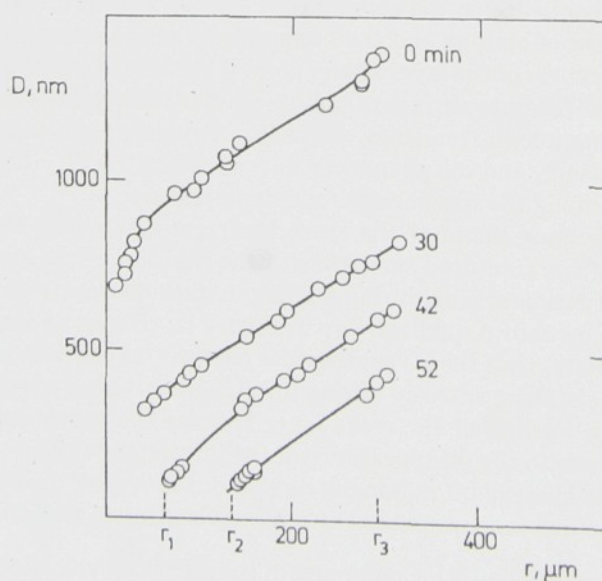


Fig. 2. Profile of the optical thickness D of the craze layer as a function of distance r from the focus of the parabola at various etching times.

ordinates we can see that the optical thickness of the layer decreases strictly linearly with the etching time for r from 62 to 290 μm (Fig. 3), and that the rate of decrease (slopes of the straight lines) diminishes only insignificantly with increasing r from 19.2 to 18.4 nm/min. The independence of the etching rate on time and the insignificant differences for various distances r (under stationary etching conditions) suggest homo-

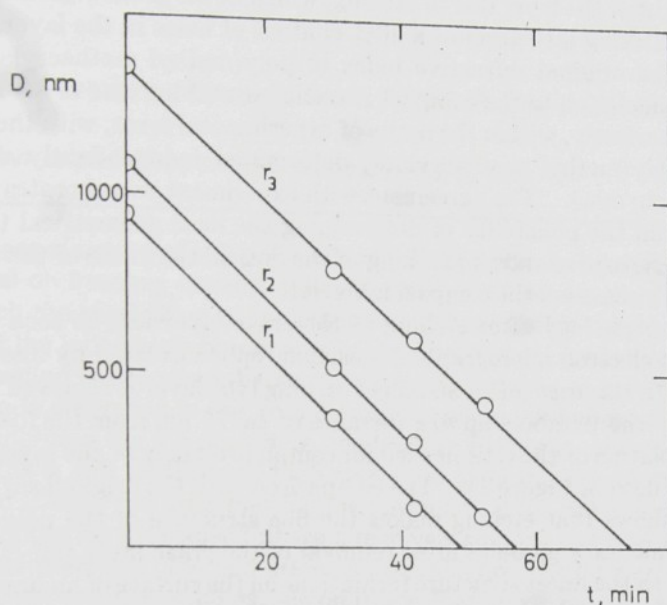


Fig. 3. Optical thickness as a function of etching time t at various distances from the center of the secondary fracture r_i (plotted from Figure 2).

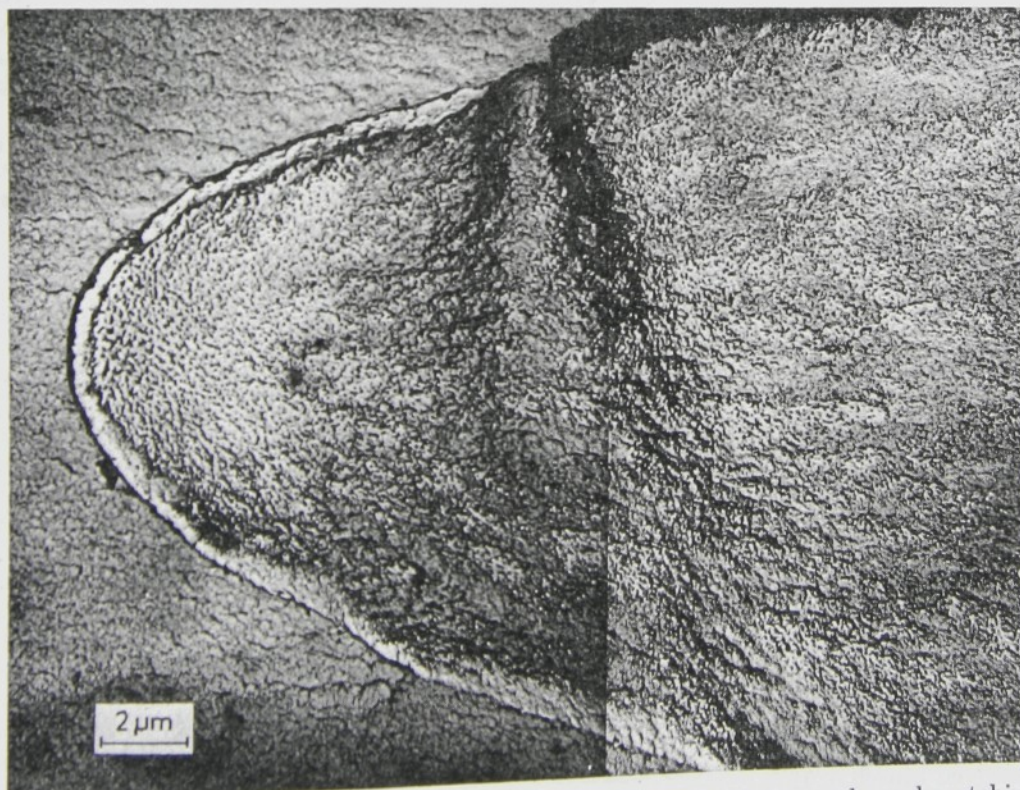


Fig. 4. Morphology of the fracture surface after removal of the craze layer by etching (electron micrograph of a carbon replica).

out u
cemi.
echa-
oxidů
těný-



kem:
SEM



kem:
zlo-

jed-
nad
po-
erní
jako
lusí-
olní-
lné-
mo-
od-
užit
plo-
dně
oto
nusí
ření
pro-
roz-
užit

geneity of the structure along the thickness of the craze layer and only small structural differences in the craze layer in the observed region of the fracture surface.

If we assume, in accordance with Kambour⁵ and our results,⁴ that the refractive index n of the layer is 1.32, it is possible by using the relation between the optical (D) and geometrical (d) thickness of the layer ($D = nd$) to calculate the rate of reduction of the geometrical height of the layer due to etching, which in the given region is approximately 14.0 nm/min. Taking into account a 40% content of holes in the layer, i.e., a porosity which reduces the original refractive index of poly(methyl methacrylate) to 1.32, we obtain after recalculation to the compact material an etching rate of 8.4 nm/min. This value coincides perfectly, within the limits of experimental error, with the rate of etching of nonporous poly(methyl methacrylate) determined independently under the same conditions (8.7 nm/min). The agreement with experiment corroborates the correctness of calculations and the possibility of determining the local geometrical thickness of the craze layer from measured rates of etching of the optical thickness of the craze layer and the geometrical thickness of the compact material.

The surface morphology after etching of the craze layer can be seen from Figure 4. Here we have an electron micrograph of a carbon replica isolated by dissolving polymer in chloroform. In this case (after 30 min of etching) the layer is removed from the whole region limited by the parabola up to a distance of ca. 75 μm from the focus (determined by linear extrapolation of the time needed for complete etching of the layer to a distance r plotted from the data in Figure 3). The comparison with the original surface (cf. Figure 8 from Ref. 4) shows that etching makes the fine structure of the polymer more pronounced; the elementary globules after removal of the craze layer (20–80 nm) are comparable in size with the finest structure formations on the surface of an unetched fracture. The removal of the craze layer suppresses topographical unevenness due to fracture; and the morphological picture becomes more homogeneous and more adequate to the actual internal morphology of the polymer.

It may be inferred from the results presented here that the craze layer of the fracture surface of an amorphous polymer can be removed by etching in a glow discharge; the layer is homogeneous and its structure remains unchanged on etching. A closer characterization of the polymer morphology revealed by etching of the craze layer will be the subject of further studies.

References

1. R. P. Kambour, *J. Polym. Sci. A-2*, **4**, 349 (1966).
2. I. Wolock and S. B. Newman, in *Fracture Processes in Polymeric Solids*, B. Rosen, Ed., Wiley, New York, 1964, p. 235.
3. Z. Pelzbauer and F. Lednický, *Czech. J. Phys. B*, **22**, 750 (1972).
4. F. Lednický and Z. Pelzbauer, *J. Polym. Sci. C*, **38**, 375 (1972).
5. R. P. Kambour, *J. Polym. Sci. A*, **2**, 4165 (1964).
6. M. J. Doyle, *J. Mater. Sci.*, **8**, 1185 (1973).
7. Z. Pelzbauer, *Plasteu Kautschuk*, **20**, 382 (1973).
8. Ju. M. Malinskij, V. V. Prokopenko, and V. A. Kargin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **189**, 568 (1969).

Z. PELZBAUER
F. LEDNICKÝ

Institute of Macromolecular Chemistry
Czechoslovak Academy of Sciences
Prague 6, Czechoslovakia

Received March 6, 1974
Revised June 3, 1974

Soft matrix fracture surface as a means to reveal the morphology of multi-phase polymer systems

J. LEDNICKÝ

Institute of Macromolecular Chemistry, Heyrovský Sq. 2, 16206, Prague-6, Czechoslovakia

G. H. MICHLER

Institute of Solid State Physics and Electron Microscopy, Halle/S, G.D.R.

To disclose the interior phase structure of soft polymeric materials, a classical procedure exploits the hardening of a material on freezing, usually, in liquid nitrogen. However, there exist some polymer systems, for which the application of the procedure is not suitable due to low differences in the toughness of the individual components in the frozen state. A new procedure of the fracture surface preparation is described, based on a specific property of polymer materials, namely up to a three-decade difference in the Young modulus below and above the glass transition temperature. According to the procedure, the fracture surface is prepared at a temperature at which the matrix is soft (sufficiently high above the glass transition temperature) and the inclusions are hard (below the glass transition temperature) at the same time. Especially at a low volume fraction of the hard dispersed phase a relatively smooth and distinct fracture surface is obtained, the interpretation of which presents no problems. The method has been successfully tested for several systems, such as, silicon rubber/hard methacrylate copolymer, EPDM rubber/inorganic filler, EPDM rubber/polypropylene, liquid rubber/epoxy, and ABS/inorganic filler.

1. Introduction

It is very well known that polymer material properties strongly depend on its supermolecular structure (morphology) [1, 2]. It is then obvious that to interpret and predict the behaviour of a given material, one has to gather information on its supermolecular structure by morphology investigations.

There exist a number of experimental techniques to reveal the polymer morphology (cf. [1]). Among them, microscopic methods are the most frequently used. To picture the tiny structural units in the minority phases of multi-phase polymer systems, transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) with appropriate preparation techniques serve as very useful tools [3].

SEM is very often preferred to TEM mainly because of the easiness in both the preparation and observation steps. As polymers are metal-coated for the SEM observations, only topographical contrast is obtained. As a result, only structurally developed surfaces can be observed.

Fracture surfaces are very popular for disclosing the interior structure of bulk polymer samples. They are easy to obtain, very often being a product of previous mechanical tests. However, the preparation of fracture surfaces always involves sample deformation, also in the case of a brittle fracture. Thus, the fracture surface morphology reflects both the interior structure of the sample and the deformation processes preceding the

fracture. To obtain information on the entire sample morphology, the two influences have to be separated.

The aim of this article is to propose a new method for fracture surface preparation developed to disclose the bulk morphology, namely, fracturing above the glass transition temperature of the sample matrix. The method is based on traditional fracture surface investigations and on the correlation of fracture surface morphologies obtained under varied fracturing conditions. Several examples illustrate the method.

2. Experimental details

Fracture surfaces were produced on samples similar to those used in impact testing. Samples were provided with a notch on the shortest side of their cross section and were fractured in bending (hard materials) and extension (soft materials) at various temperatures.

Fracture surfaces were sputter-coated with a gold layer about 10 nm thick or vacuum-evaporated with a C/Ag layer and observed in a scanning electron microscope.

3. Results and discussion

3.1. Fracture surfaces of homogeneous materials

Homogeneous amorphous polymers do not possess any interior supermolecular structure. Fracture surfaces of such materials, however, show some features given by the state in which they were fractured depending on a

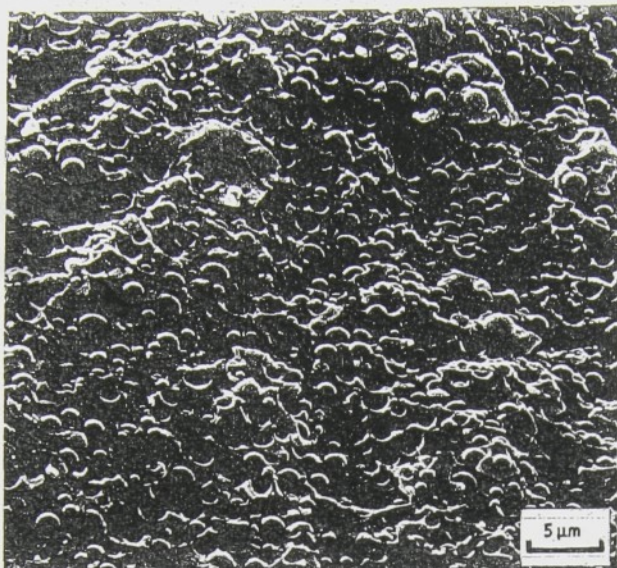


Figure 1 Fracture surface of an epoxy with rubber particles: low interfacial adhesion.

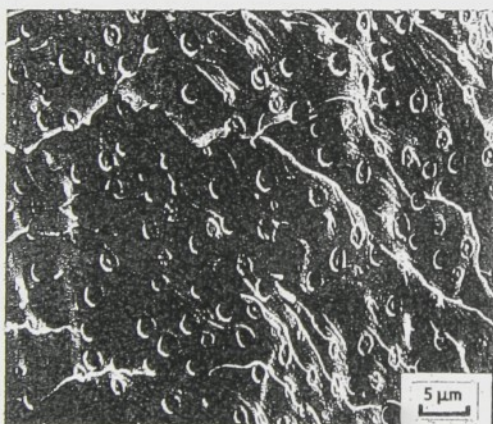


Figure 2 Fracture surface of an epoxy with rubber particles: higher interfacial adhesion.

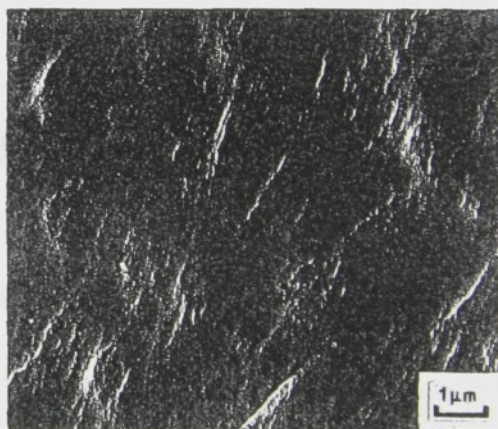


Figure 3 Fracture surface of an epoxy with a liquid rubber: rubber partially dissolved in epoxy matrix.

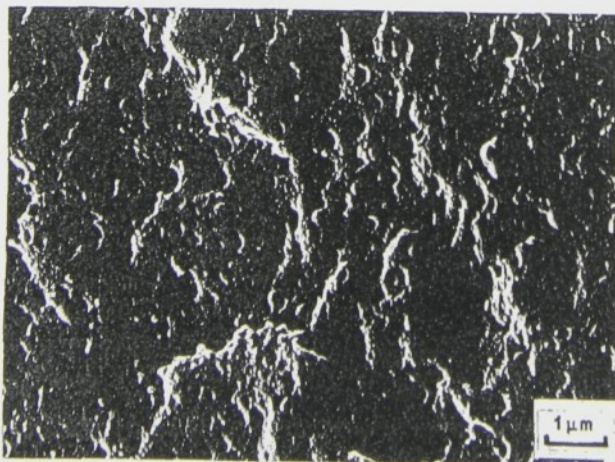


Figure 4 Fracture surface of an ABS copolymer at liquid nitrogen temperature.

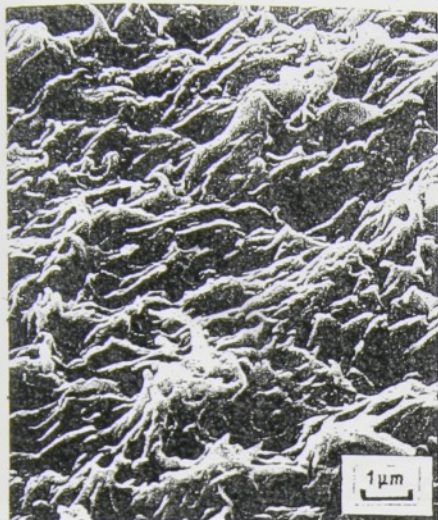


Figure 5 Fracture surface of an ABS copolymer at room temperature.

number of parameters, e.g. molar mass (degree of crosslinking), glass transition temperature, deformation rate, etc. Brittle materials like poly(methylmethacrylate) and polystyrene, in which plastic deformation occurs prior to fracturing (crazing), show a pronounced formation of fracture curves [4]. The curves on the fracture surfaces are not a consequence of any structure feature, they are only a product of the crack spreading through the breaking sample (though in their centres they can reveal sporadic fracture precursors). Extremely brittle materials like cross-linked epoxies [5] and hard organic glasses [4] show fracture curves in the form of lines oriented in the direction of the spreading crack. Fracture curves can be found on fracture surfaces, if the sample is fractured in the glassy state, i.e. well below its glass transition temperature.

A marked difference is observed when examining notched fracture surfaces of amorphous polymers well above the glass transition temperature, i.e., in the state of rubber elasticity. Fracture surfaces are usually flat

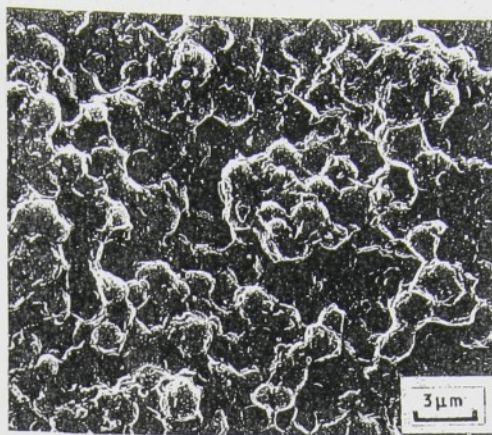


Figure 6 Fracture surface of an epoxy/liquid rubber system after the phase inversion.

and smooth with hardly any trace of a spreading crack. The fact will be used to improve the visibility of particles in polymer composites (Section 3.3).

3.2. Fracture surfaces of particulate composites with a hard homogeneous matrix

Simple composites of a hard homogeneous amorphous matrix with evenly distributed soft rubber particles show differences depending on the interfacial adhesion of both components. In the systems with low interfacial adhesion we obtain a clear-cut fracture surface picture (Fig. 1).

Fracture paths follow the interface between the matrix and the rubber particles, and the particles can be traced (distinguished) without difficulties. Both spherical particles and the dimples remain after the particles are observed on the fracture surfaces.

When a similar system (epoxy/liquid rubber) but with higher interfacial adhesion of the two phases is fractured at room temperature, the fracture crack proceeds through the rubber particles. Particles mark the fracture surface so that it is possible to follow their

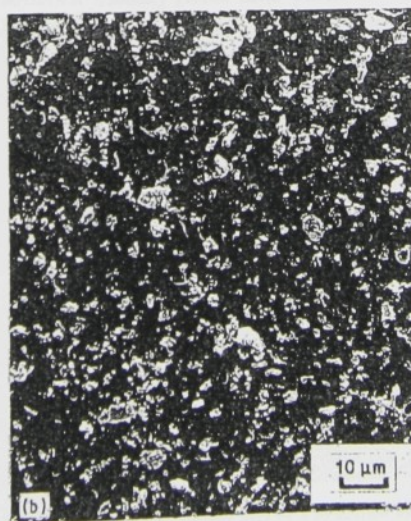
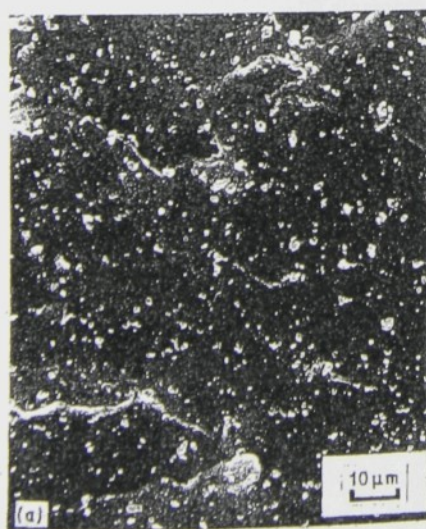


Figure 7 Fracture surface of a system silicon rubber/hard methacrylate copolymer, (a) lower and (b) higher copolymer content.

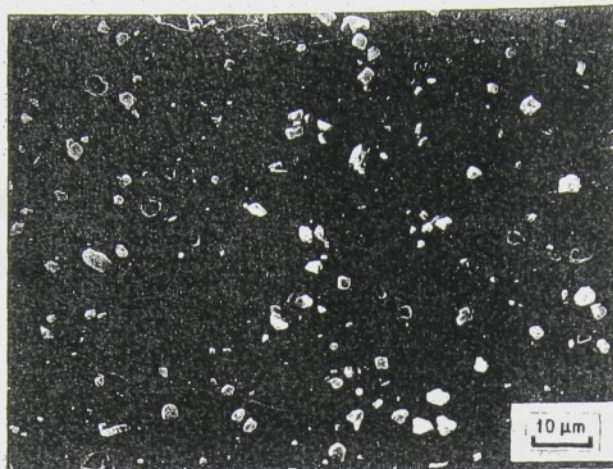


Figure 8 Fracture surface of an EPDM rubber with a low content of CaCO_3 filler.

size and position in the matrix, but no true particles can be observed directly (Fig. 2). In a system with an even higher interfacial adhesion, in which the rubber phase was partially dissolved in the epoxy matrix, the marking of the fracture surface by the domains is still less pronounced: only waving of the fracture surface in the place of softer domains can be observed (Fig. 3).

High and nearly equal moduli of the matrix and the particles in the glassy state (well below the glass transition temperatures of both constituents) are the reason why the fracture surface is mainly modified due to the fact that there exist differences in the shrinkage of the individual phases when the sample is cooled to the fracture temperature. Rubber particles of an ABS copolymer can be revealed in this way (although with some difficulties) by fracturing at the liquid nitrogen temperature (Fig. 4).

It would seem that a substantial difference in the moduli of the individual constituents is a sufficient condition for obtaining a suitable fracture surface to analyse the phase structure. However, this is not true in some cases, e.g. when crazing occurs in the matrix, as in ABS copolymers fractured at room temperature (Fig. 5). Deformation structures then overwhelm the fracture surface morphology and no conclusions can

be drawn on the phase structure of the material under investigation.

3.3. Fracture surfaces of particulate composites with a soft homogeneous matrix

3.3.1 Conventional route

In contrast to the fracture surface of a notched sample of an amorphous polymer well above its glass transition temperature, hard particles immersed in a soft matrix yield a fracture surface which is marked almost exclusively by the particles themselves. Particles are sometimes covered with remnants of the matrix as in the case of an epoxy/liquid rubber system after phase inversion [7] (Fig. 6), but very often they are revealed as such, perhaps because of low interfacial adhesion, and the percentage of particles on the fracture surface corresponds to their amount in bulk [8] (Fig. 7).

Similar conditions are met both in a system of an EPDM rubber and an inorganic filler (Fig. 8) and in the same matrix with a low concentration of harder polypropylene particles (Fig. 9), which simultaneously shows that crystalline polypropylene (which is only slightly harder than the matrix), when fractured, shows the same effect as the relatively very hard inorganic filler.

3.3.2. Non-conventional route

It is obvious that the results described above can be generalized to develop a new method for revealing the

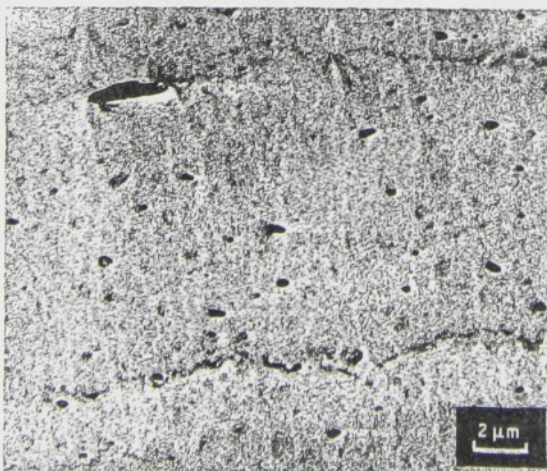


Figure 9 Fracture surface of a EPDM rubber with a low content of polypropylene.

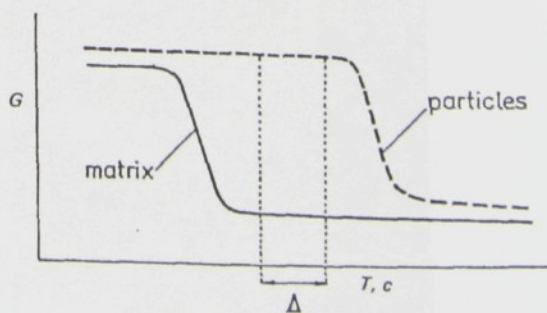


Figure 10 A sketch of moduli (G) conditions appropriate for the method using the soft-matrix fracture: region Δ in the temperature (T) or concentration (c) dependence can be exploited.

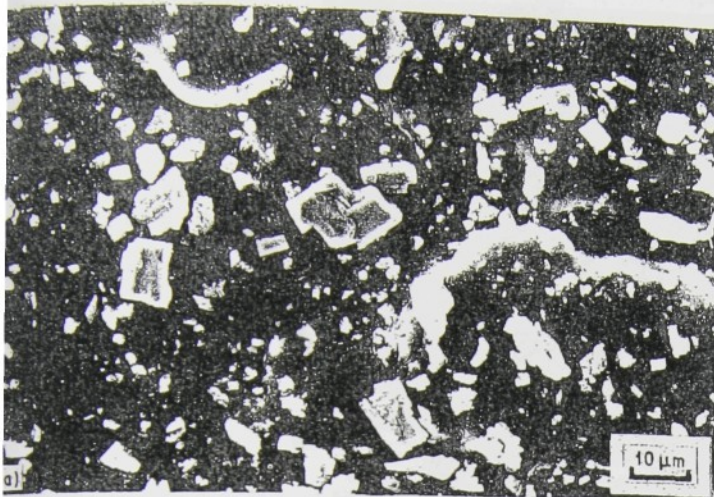
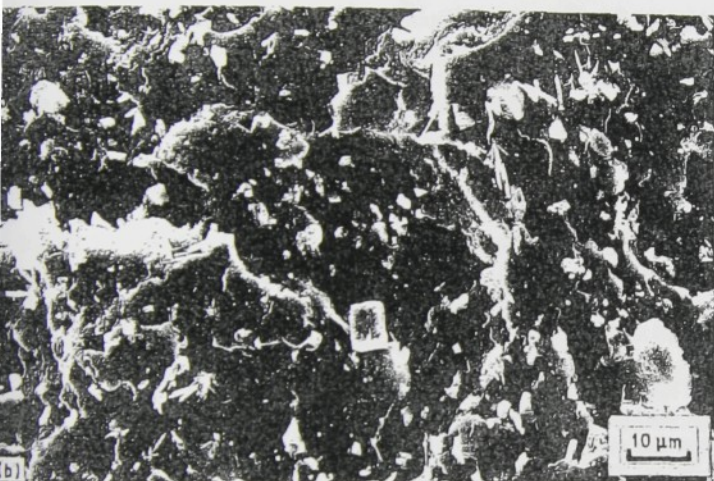


Figure 11 Soft matrix fracture surface (prepared at 140°C) of a polypropylene composite (a), yielding a better visibility of CaSO_4 and TiO_2 filler particles than the conventional low temperature fracture (b) SEM micrographs.



morphology of composite systems, based on an examination of the fracture surfaces of systems with a soft matrix. The fracture surface has to be obtained in such a state of the material when the matrix has a low modulus and the inclusions are of high modulus (Fig. 10, region Δ). The difference in the moduli can be obtained by varying the sample temperature or any other parameter defining its state, e.g. the concentration of low molecular weight components.

Polymer composites deformed and fractured at a temperature close to the melting point of the matrix may serve as a good example of the method. In contrast to the room temperature fracture or low temperature fracture, when the deformation structures prevail, the high temperature fracture (with a softened matrix) yields filler particles distributed on the fracture surface (Fig. 11). Polypropylene, being a crystallizable polymer, contains a high amount of the

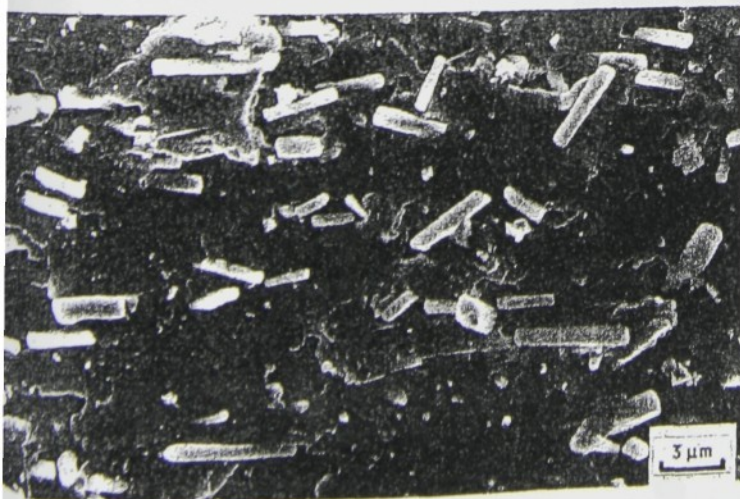


Figure 12 Soft matrix fracture of a flame-retardant ABS polymer (fracture surface prepared at 115°C, SEM).

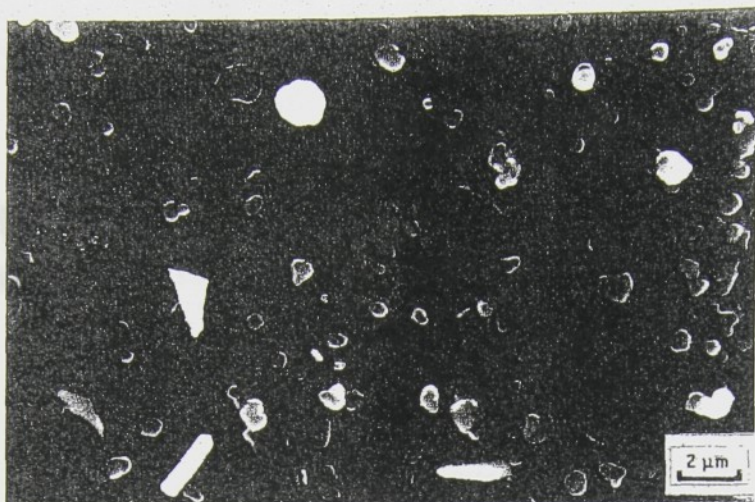


Figure 13 Fracture surface of a rubber modified with carbon black (prepared at 150°C, SEM).

crystalline phase above the glass transition and below the melting temperature, which prevents the material from being as soft as amorphous polymers in the corresponding state. Successful results can therefore be obtained only after the crystallites have melted, i.e. at temperatures close to the melting point.

Additional examples are a flame retardant ABS polymer after fracturing at 115°C which shows clearly the shape and size of particles (Fig. 12), and a carbon black modified rubber fractured at 150°C (Fig. 13).

Another example was presented earlier [9]. In an ABS copolymer, soft rubber particles were hardened by osmium tetroxide treatment and the sample was then notched and fractured at 130°C. This temperature is well above the glass transition temperature of the styrene-acrylonitrile matrix, but the stained particles remain hard, so that the conditions for the relation of the moduli (Fig. 10) are fulfilled.

4. Conclusions

1. While homogeneous hard materials yield fracture surfaces marked by fracture curves, fracture surfaces of homogeneous soft materials are smooth.

2. Composites of a soft matrix with particulate hard fillers yield fracture surfaces which reveal the particles, and the particle distribution corresponds to their content in the sample.

3. Soft matrix fracture surface is convenient for studying the morphology of polymer composites.

4. By varying temperature (or some other state

parameters), a sample state can be reached in which the matrix is rubber-like while the particles are hard. Fracturing under that condition may be helpful particularly in those cases when other morphological methods fail.

5. With crystalline polymer matrices, softening occurs only at a temperature close to the melting point.

References

1. B. WUNDERLICH, "Macromolecular Physics" (Academic Press, New York) Vol. 1, (1973) Vol. 2 (1976), Vol. 3 (1980).
2. J. M. SCHULTZ, "Polymer Material Science" (Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1974).
3. G. H. MICHLER, in "Electron Microscopy in Solid State Physics", edited by H. Bethge and J. Heydenreich (Elsevier, Amsterdam 1987) pp. 386-407.
4. F. LEDNICKÝ and Z. PELZBAUER, *Int. J. Polym. Mater.* 2 (1973) 149.
5. K. DUŠEK, F. LEDNICKÝ, S. LUŇÁK, M. MACH and D. DUŠKOVÁ, in "Rubber-Modified Thermoset Resins", edited by C.K. Riew and J. K. Gillham. *Advances in Chemistry Series 208*, (American Chemical Society, Washington, D.C. 1984) p. 27.
6. F. LEDNICKÝ and Z. PELZBAUER, *J. Macromol. Sci. Phys.*, B21 (1) (1982) 19.
7. A. PAVLÍKOVÁ, S. LUŇÁK, F. LEDNICKÝ and K. DUŠEK, *Chem. průmysl* 30/55 (1980) 591 (in Czech).
8. F. LEDNICKÝ, V. JANATOVÁ, P. VONDRÁČEK, Submitted for publication in *Biomater.*
9. F. LEDNICKÝ and Z. PELZBAUER, *Polymer Testing* 7 (1987) 91.

Received 6 July

and accepted 12 December 1989

MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY/QUARTZ COMPOSITES

J. Kolařík, V. Jelínek^a and F. Lednický

Institute of Macromolecular Chemistry, Czechoslovak Academy
of Sciences, 162 06 Prague 6, Czechoslovakia; ^aState Research
Institute of Materials, 113 12 Prague 1, Czechoslovakia

Introduction

Curable resins containing various types of reinforcements represent an important group of structural materials. Optimization of their properties for particular applications is a complicated process, empirical to a great extent. The required properties are rigidity, strength, toughness, wear, heat and corrosion resistance, durability, etc. Epoxies are universal matrices which are mainly applied in composites reinforced with filaments, but often also in composites containing short fibres or particulates. Up to now, mechanical and other physical properties of epoxies containing glass beads (1-5), hollow glass spheres (5), fused silica (5,6), aluminium particles (7,8), mica (9), and the like have been investigated from various viewpoints. Silica is a particulate filler possessing high hardness, low thermal expansion and chemical inertness. This study had as its objectives the preparation of epoxy/quartz composites, the description of their structure, and the determination of their mechanical properties.

Experimental Part

The epoxy matrix was prepared by reacting a low-molecular-weight epoxy resin of diglycidyl ether of Bisphenol A (DGEBA) with a crosslinking agent, 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM), in the ratio 100:29. To prepare the composites, DGEBA was mixed with molten DDM (95°C) at 50°C; after adding ground fused quartz, the mixture was homogenized in a laboratory mixer (30°C; 20 min).

The epoxy matrix passed into the B stage within 5 days' storage at 25°C. Then the material was re-homogenized by calendering at 50°C, cooled down to 15°C, and ground to obtain the moulding compound. The test samples were compression-moulded for 6 min at 160°C (pressure 5.9 MPa).

The filler was obtained by grinding the waste fused quartz in a ball mill. The particle size is in the range from 0.1 to 100 μm (Fig. 1); the average particle size (the average diameter of an equivalent sphere in sedimentation) is about 8 μm . The particles have irregular shapes, their surface is without porosities. The filler was not surface-treated prior to mixing. The shear modulus, $G_f = 31$ GPa, and Poisson's ratio, $\nu_f = 0.17$, were taken from the literature (10).

Dynamic mechanical measurements were carried out using a freely oscillating torsional pendulum in the temperature range from -190 to 180°C. The flexural modulus and strength were determined by a three-point test with an Instron Tester apparatus. The flexural modulus was also determined using the same arrangement after one-minute creep. The impact strength was measured by the Charpy



method at room temperature. The structures of the filler and the composites was investigated by means of an electron scanning microscope JEOL JSM 35.

Results and Discussion

The temperature dependences of the storage and loss shear moduli indicate (Fig. 2) that the temperature of transition of the epoxy matrix from the glassy into the rubber-like state, $T_g = 150^\circ\text{C}$ (1 Hz), is not affected by the filler. (At the frequency 1 Hz, the loss modulus peak is situated 15-20 K above the glass transition temperature T_g .) Similarly, the filler does not affect the molecular mobility of the matrix in the glassy state, because the secondary loss maximum at -65°C changes neither its temperature position nor its shape.

The increase in the composite shear or tensile modulus with the filler content (Fig. 3) is in good conformity with the theoretical prediction rendered by the McGee-McCullough theory (11):

$$G_c = G_m (1 + A B v_f) / (1 - \Psi B v_f), \quad (1)$$

where

$G_m = 1.08 \text{ GPa}$ (20°C) is the matrix modulus,

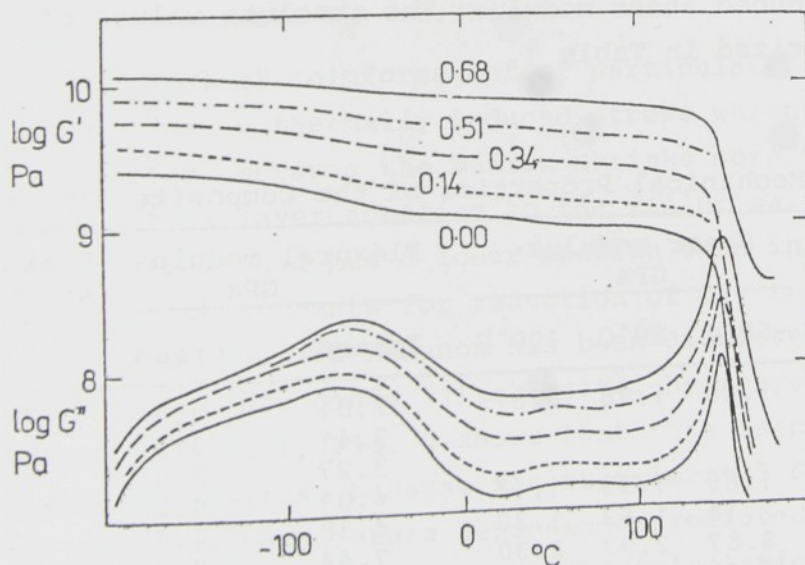


Figure 2. Effect of the filler volume fraction on the temperature dependence of the storage and loss shear moduli of the composites.

out u
semi.
echa-
oxidu
čeny-

Kem:
SEM

Kem:
zlo-

ed-
rad
po-
rní
ako
usí-
ni-
né-
no-
od-
žít
lo-
lně
oto
usí
ení
ro-
oz-
žít

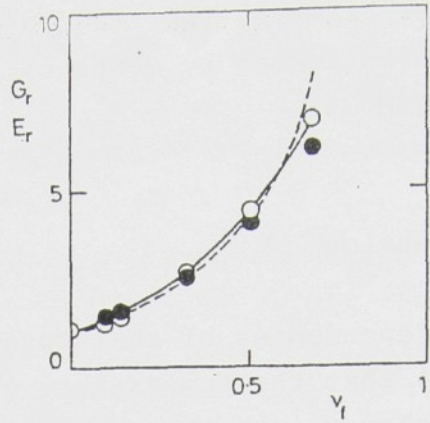


Figure 3. Effect of the filler volume fraction on the relative shear modulus $G_r = G_c/G_m$ (○ and the solid line; broken line - theory) and the relative flexural modulus $E_r = E_c/E_m$ (●) at room temperature.

$A = (7 - 5 v_m)/(8 - 10 v_m) = 1.167$ for the (assumed) matrix Poisson's ratio $v_m = 0.35$,
 $B = (G_f/G_m - 1)/(G_f/G_m + A) = 0.933$ for $G_f = 31$ GPa,
 v_f = filler volume fraction,
 $\Psi = (1 + k) + (1 - 2k)v_f - (1 - k)v_f^2$ is a correction function taking into account the maximum possible filler fraction P_f , as $k = (1 - P_f)/P_f$.

Fig. 3 also shows that the reduced values of the Young's modulus $E_r = E_c/E_m$, determined in flexure, virtually coincide with those of the reduced shear modulus. The absolute values of the moduli are summarized in Table 1.

Table 1. Mechanical Properties of the Composites Epoxy-Quartz

Filler fraction	Shear modulus			Flexural modulus		Flexural strength MPa	Impact strength J cm ⁻²
	GPa			GPa			
	-60°C	20°C	100°C	Instron	Creep		
0.000	1.48	1.08	0.875	2.81	3.1	76.2	1.78
0.026				3.41	3.5	80.6	3.73
0.050				3.27	3.65	77.7	1.54
0.095	1.89	1.39	1.14	4.01	4.2	103	0.970
0.136	2.18	1.62	1.30	4.38	4.7	90.7	0.966
0.345	3.87	2.97	2.30	7.44	8.8	60.2	0.628
0.512	6.03	4.78	3.91	11.2	12.6	61.6	0.415
0.677	9.06	7.52	6.37	17.4	19.8	75.6	0.417

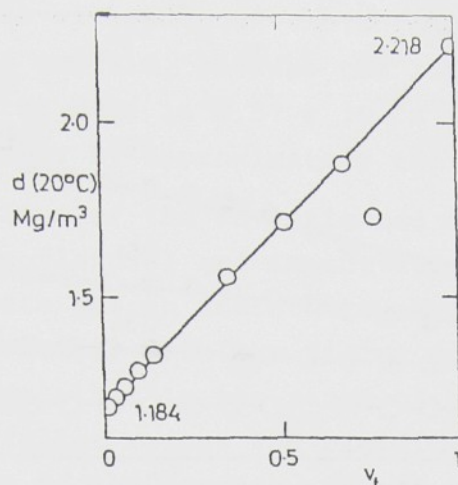


Figure 4. Effect of the filler volume fraction on the composite density.

The value of P_f for ground fused quartz was not known; we therefore tried to estimate it from the concentration dependence of the density of the composites. The density increases linearly with the filler content up to $v_f = 0.68$ (Fig. 4), which suggests a compact structure of composites without voids which usually impair the ultimate mechanical properties. However, the sample with $v_f = 0.76$ has a distinctly lower density than corresponds to the additivity of the matrix and filler volumes. Since voids are necessarily formed beyond P_f , it is obvious that $0.68 < P_f < 0.76$; hence, one may estimate $P_f = 0.72$.

The attained level of reinforcement of particulate composites is often reduced due to thermally induced stress which arises in the matrix on cooling, because the matrix shrinks more than the filler. The polymer matrix layer adhering to the filler particle is then subjected to stress and has a lower modulus than in the stress-free state, which accounts for reduction of the resulting modulus of the composite. This phenomenon has been discussed, e.g., for composites epoxy/glass beads (1) or poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/glass beads (12). Fig. 5 shows that this is not the case for epoxy/quartz composites, because the experimental data are in fair agreement with the temperature dependence predicted by Eq. (1) without any temperature correction. (The calculation for $v_f = 0.51$ was carried out assuming that v_m increases linearly from 0.30 at -190°C to 0.35 at 120°C and that at any temperature the modulus of

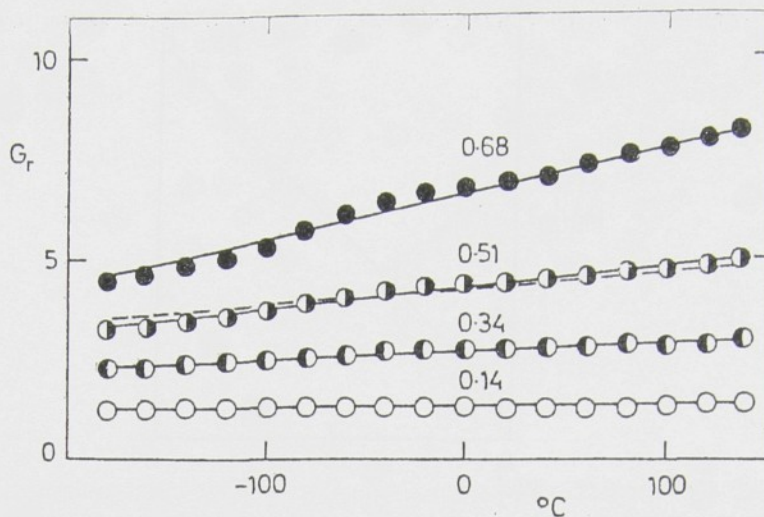


Figure 5. Temperature dependence of the relative shear modulus of composites (filler volume fractions are given); broken line - prediction of equation (1) for $v_f = 0.51$.



a)



b)

Figure 6. Fracture surfaces of composites epoxy-quartz
a) $v_f = 0.095$; b) $v_f = 0.344$.

the matrix coincides with that of the unfilled epoxy.) This finding is difficult to explain, because the linear thermal expansion coefficient of quartz (10) is $0.57 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, while that of the epoxy matrix is higher by approximately two orders of magnitude.

The ultimate behaviour of the investigated composites is characterized only by the flexural and impact strengths (Table 1). While the flexural strength has an indistinct maximum at $v_f = 0.1$, the impact strength decreases with the filler content for $v_f > 0.05$. Hence it can be seen that in the range of practically important concentrations the filler raises the rigidity, but reduces the ultimate properties of the epoxies. One of the main causes consists in that the surface-untreated quartz has a low adhesion to the matrix. Micrographs (Fig. 6) of fracture surfaces show that brittle fracture propagates mainly along the interface boundary. For this reason the apparent filler concentration at the fracture surfaces is higher than the real v_f .

Conclusions

Ground fused quartz is a filler with a broad distribution of particles of irregular shapes, which allows the epoxies to be filled up to the volume fraction $v_f = 0.7$. The rigidity of the epoxy/quartz resins is in good agreement with the theoretical prediction. No thermally induced stress, which on cooling would lead to an excessive decrease in the relative modulus, arises in the composites. Insufficient adhesion between matrix and surface-untreated quartz is reflected in decreasing ultimate mechanical properties with increasing filler content.

References

1. L.E. Nielsen and T.B. Lewis, J.Polym.Sci. A-2, 7 (1969), 1705.
2. M.P. Ebdon, O. Delatycki and J.G. Williams, J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed. 12 (1974), 1555.
3. R.J. Crowson and R.G.C. Arridge, J.Materials Sci. 12 (1977), 2154.

4. L. Nicolais, G. Guerra, C. Migliaresi, L. Nicodemo and A.T. DiBenedetto, *Polymer Composites* 2 (1981), 116.
5. M. Kodama, *Kobunshi Kagaku* 30 (1973), 341.
6. A. Dutta and M.E. Ryan, *J.Appl.Polym.Sci.* 24 (1979), 635.
7. R. Sierakowski, G. Hemp and A. Hokstad, *J.Composite Materials* 5 (1971), 417.
8. P.S. Theocaris, S.A. Paipetis and G.C. Papanicolaou, *J.Appl. Polym.Sci.* 22 (1978), 2245.
9. K. Iisaka and K. Shibayama, *J.Appl.Polym.Sci.* 20 (1976), 813.
10. J. Brož, V. Roskovec and M. Valouch, *Physical and Mathematical Tables*. State Publishing House of Technical Literature, Prague (1980).
11. S. McGee, R.L. McCullough, *Polymer Composites* 2 (1981), 149.
12. J. Kolařík, J. Janáček and L. Nicolais, *J.Appl.Polym.Sci.* 20 (1976), 841.

Phase structure of ternary composites consisting of polypropylene/elastomer/filler: effect of functionalized components

Jan Kolařík and František Lednický

Institute of Macromolecular Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, Czechoslovakia

Josef Jančář

Research Institute of Macromolecular Chemistry, Brno, Czechoslovakia

and Béla Pukánszky

Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary

(Received 26 September 1989)

Composites consisting of polypropylene matrix/ethylene-propylene elastomer/calcium carbonate filler assume two phase structures: 1, elastomer and filler particles are dispersed separately; 2, elastomer encapsulates filler particles. Formation of these phase structures can be extensively promoted by adding functionalized polypropylene or functionalized elastomer to the composites. The former materials, with good adhesion at the matrix/filler interface, have noticeably higher stiffness and yield stress, while the latter ones are characterized by higher tensile impact strength and extensibility. The effects of maleic anhydride or acrylic acid used for functionalization on the phase structure and mechanical properties of the ternary composites are very similar at the concentration used.

(Keywords: ternary composites of polypropylene; phase structure control; acid/base interactions; mechanical properties)

INTRODUCTION

Three-component composites consisting of thermoplastic matrix, elastomer and inorganic filler are of increasing practical importance because it is possible to control, to a limited extent, their stiffness and toughness. In ternary composites with the polypropylene (PP) matrix, various elastomers and fillers have been used¹⁻⁶. As we have shown in our earlier papers⁷⁻¹⁰, the composites PP/ethylene-propylene copolymer (EPDM elastomer)/microground calcium carbonate may ideally assume two differing phase structures: 1, elastomer and filler particles are separately dispersed in PP matrix; 2, elastomer encapsulates filler particles, thus forming a low-modulus interlayer between matrix and filler. Moduli of the second phase structure are necessarily much lower because the final effect of the complex inclusions is dominated by the viscoelastic properties of the outer elastomer layer (if it is thick enough). Thus, filler cores inside complex inclusions enhance the apparent volume fraction of the incorporated elastomer. Yield stress of both phase structures decreases with the sum of volume fractions of dispersed components because the interfacial adhesion

matrix/elastomer or matrix/filler is poor⁸. Impact properties are slightly better for the latter phase structure¹¹.

The phase structure of ternary composites of PP can be primarily controlled by the filler surface energy⁹. As-received CaCO₃ fillers with high surface energy are extensively encapsulated by an EPDM elastomer (up to 70% of incorporated filler). If the filler surface energy is reduced by surface treatment, e.g. with stearic acid, the percentage of encapsulated filler diminishes and approaches zero as soon as the surface coverage of filler particles by stearic acid is complete. Semiquantitative thermodynamic calculations¹⁰ show, however, that the ternary composites have a lower sum of interfacial energies if the filler particles are encapsulated by the elastomer, which holds also for surface treated fillers (their surface energy is still much higher than that of polymeric components). A tentative explanation¹⁰ of the disagreement between the experimental results and the interfacial energy calculations assumes that the elastomer interlayer is torn off the filler particles at the stage of mixing, if the interfacial adhesion EPDM/filler is decreased so much that it can no longer resist the acting

Table 1 Mechanical properties of ternary composites polypropylene (60 vol%)/elastomer (20 vol%)/calcium carbonate (20 vol%)

Sample no.	f.c. ^a	S _I	G' (20°C) (MPa)	σ _y (MPa)	σ _u (MPa)	ε _u (%)	TIS (kJ m ⁻²)
1	MPP	0.51	805	19.8	50.9	85	307
2	MEPR	1.87	330	12.5	33.7	300	301
3	AcPP	0.50	865	16.8	39.4	50	167
4	AcEPR	1.47	390	12.3	32.8	310	404
5	—	0.68	740	13.6	33.3	270	262
6 ^b	—	0.48	765	13.2	37.3	340	400

^a Functionalized component in the composite; the amount of maleic anhydride or acrylic acid in the matrix (Samples 1, 3) or in the elastomer phase (Samples 2, 4) was 0.2 wt% of the incorporated filler

^b Filler surface treatment with 0.3 wt% stearic acid and 0.5 wt% calcium stearate

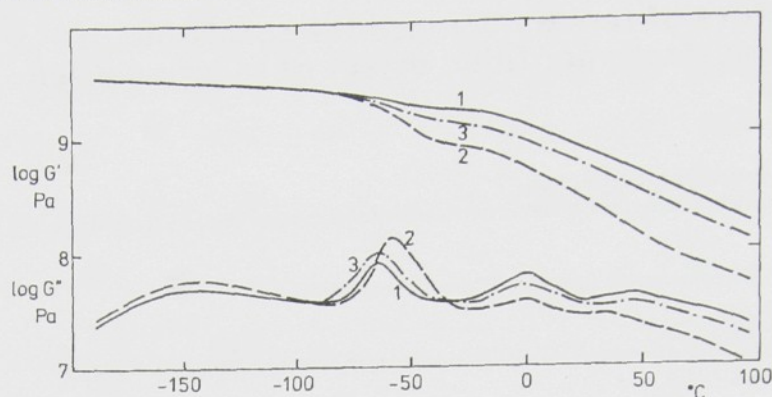


Figure 1 Effect of maleic anhydride (MANh) on the temperature dependences of the storage and loss moduli of ternary composites polypropylene (60 vol%)/elastomer (20 vol%)/calcium carbonate (20 vol%). 1, MANh in PP matrix; 2, MANh in EPR; 3, no functionalized component, as-received filler (only parts of curves are included)

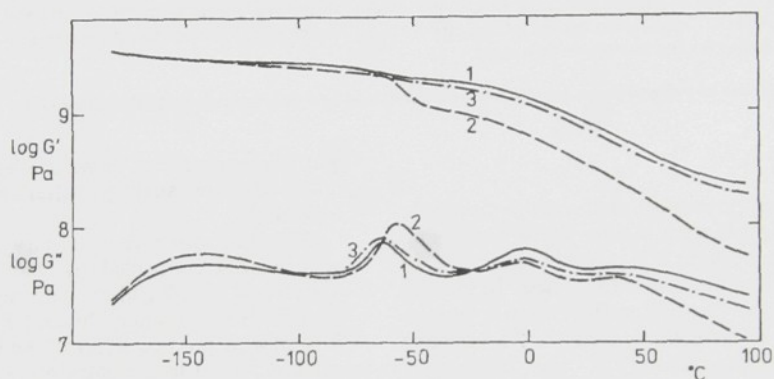


Figure 2 Effect of acrylic acid (AAc) on the temperature dependence of the storage and loss moduli of ternary composites polypropylene (60 vol%)/elastomer (20 vol%)/calcium carbonate (20 vol%). 1, AAc in PP matrix; 2, AAc in EPR; 3, no functionalized component, surface treated filler (only parts of curves are included)

shear stress. This hypothesis also suggests that the extent of de-encapsulation increases with increasing particle size, shear rate and apparent viscosity of the melt, which was partly corroborated by experiments. Thus, it seems quite appropriate to control the interfacial adhesion and, consequently, the phase structure, by means of acid/base interactions^{12,13} using functionalized polymer components. For basic fillers like calcium carbonate, polymeric components containing carboxyl groups are obviously convenient. The objective of this paper is to assess to what extent the phase structure can be controlled in this way and how it is reflected in mechanical properties of several selected ternary composites.

EXPERIMENTAL

The following species were used for sample preparation: polypropylene Mosten 52492 (Chemopetrol, Czechoslovakia): melt index $3 \text{ g } 10 \text{ min}^{-1}$ (230°C , 21 N); molar mass $M_w = 450\,000 \text{ g mol}^{-1}$, crystallinity 63%. Maleated polypropylene (MPP) (product of the Research Institute of Macromolecular Chemistry, Brno, Czechoslovakia): 0.92% grafted maleic anhydride. Polypropylene with 6%

of acrylic acid (AcPP): Polybond 1001 (British Petroleum). Ethylene-propylene elastomer (EPR): Dutral CO 054 (Dutral, Ferrara, Italy). Maleated ethylene-propylene elastomer (MEPR): Dutral CO 054 with 3.7% maleic anhydride (Dutral, Ferrara, Italy). Ethylene-propylene elastomer with 6% acrylic acid (AcEPR): Polybond 1016 (British Petroleum). Microground calcium carbonate Durcal 2 (Omya, Switzerland): average particle size $3.6 \mu\text{m}$; specific surface area $3.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

The components were mixed in a PLE 651 Brabender Plasticorder (chamber W-50 H, charge volume 47 ml, 200°C , 50 rev min^{-1} , 10 min). Plates $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ were compression moulded at 200°C (5 min without pressure, 2 min 6 MPa) and then cooled down (about $100^\circ\text{C min}^{-1}$) under a pressure of 6 MPa. The cut-off samples for mechanical measurements were annealed at 114°C for 90 min and slowly cooled to room temperature.

Dynamic mechanical measurements were carried out with the aid of a free-oscillating torsional pendulum (frequency about 1 Hz; heating rate about $0.9^\circ\text{C min}^{-1}$). Stress-strain dependences were determined by Instron Tensile Tester TT-CM at room temperature (strain rate

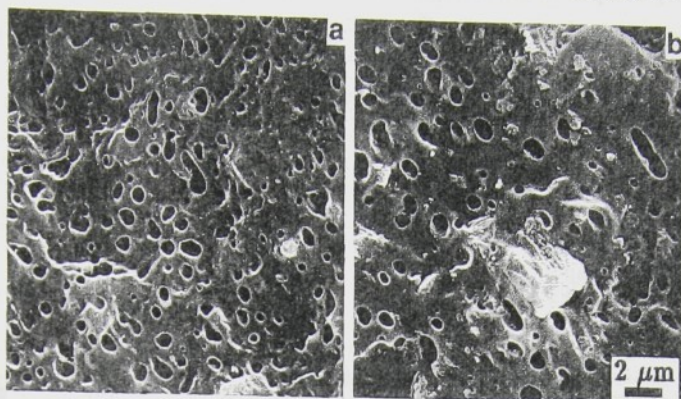


Figure 3 Fracture surface of the system with (a) maleated or (b) acrylated PP. Scanning electron micrograph of a sample broken in liquid nitrogen and etched in *n*-heptane

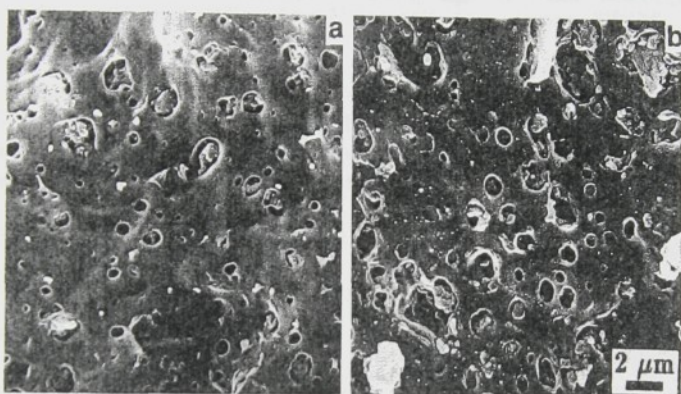


Figure 4 Fracture surface of the system with (a) maleated or (b) acrylated EPR. Scanning electron micrograph of a sample broken in liquid nitrogen and etched in *n*-heptane

300% min⁻¹). Tensile impact strength (TIS) was measured by Zwick Impact Tester at room temperature (impact speed 2.9 m s⁻¹). SEM micrographs were taken by Jeol JSM 35 on fracture surfaces produced at liquid nitrogen temperature on notched samples. The fracture surfaces were etched with *n*-heptane for 1 min to remove the elastomers.

RESULTS AND DISCUSSION

Dynamic mechanical measurements reveal conspicuous differences between ternary composites containing either functionalized PP or functionalized EPR (Figures 1 and 2; Table I), even though the volume fractions of elastomers or of filler are kept constant in all samples. The samples containing MEPR or AcEPR show: 1, a larger maximum of the loss modulus situated at about -60°C which corresponds to the glass transition of the incorporated elastomer; 2, a deeper drop of the storage modulus at about -60°C; 3, lower values of the storage modulus above this temperature. In our previous papers⁷⁻¹⁰ we have shown that all these features are typical of the phase structure where filler particles are encapsulated by elastomer. On the other hand, the loss modulus peak and the storage modulus drop at -60°C of samples comprising functionalized PP are much smaller, while the G' modulus above -60°C remains

higher. These latter changes are due to the glass transition of 20 vol% of elastomer in the PP matrix stiffened by 20 vol% of filler. Both contrasting phase structures are well documented by SEM micrographs (Figures 3 and 4) showing that the effects of the components with maleic anhydride or acrylic acid are essentially the same. Maleated PP prevents filler particles from being encapsulated by the elastomer. The PP/CaCO₃ bonding is very strong so that fracture proceeds through the matrix; CaCO₃ particles are therefore hardly detectable on fracture surfaces (Figure 3a). In samples containing acrylated PP, the filler is not encapsulated either (Figure 3b) but the matrix/filler bonding is not so strong as in the former case. Maleated EPR enables a high degree of particle encapsulation to be reached (Figure 4a), similarly to the acrylated EPR (Figure 4b).

To quantify the extent of encapsulation for comparative purposes, we can calculate the relaxation strength¹⁴ $S_1 = (G_{ur}/G_r) - 1$ characterizing the elastomer glass transition (Table I), where G_{ur} or G_r is the unrelaxed or relaxed modulus, respectively. Generally, the relaxation strength is a measure of the extent of a molecular motion which sets in over a frequency or temperature interval of a glass (or of a secondary) transition. In multiphase systems, S_1 is thus proportional to the fraction of the component undergoing such a transition. The values of G_{ur} or G_r are approximated here by $G'(-90^\circ\text{C})$ or

$G'(-30^\circ\text{C})$ which are moderately below or above the T_g of the elastomers used. (The apparent relaxation strength determined in this way is enlarged due to a decrease in modulus caused by thermal expansion). For the sake of comparison, S_1 of Samples 5 and 6 without any functionalized component is also given in Table 1. Samples 1 and 3 with MPP or AcPP and Sample 6 (where the encapsulation is depressed by the surface treatment) display virtually the same low S_1 values characterizing the relaxation strength of the elastomer itself. Higher values of S_1 for Samples 2, 4, 5 prove the encapsulation, the extent of which varies from sample to sample. As we have shown earlier⁹, the encapsulation of untreated calcium carbonate filler is not complete, encompassing up to 70% of incorporated filler (in this case $S_1=1.10$). Thus, Figures 1 and 2 and Table 1 bring enough evidence that the addition of MEPR or AcEPR make the encapsulation more complete so that it may entail almost all incorporated filler. At the given concentration (Table 1), MEPR seems to be more efficient than AcEPR.

The phase structure and/or the extent of encapsulation are also reflected in the yield and ultimate behaviour of the ternary composites (Table I). The yield stress, σ_y , which can be regarded as an upper allowable stress limit for many thermoplastic composites, is lowest for Samples 2 and 4 and slightly higher for Samples 5 and 6. These results show that the interfaces in these composites are too weak to transfer the acting stress so that the dispersed components only dilute the load-bearing matrix. Samples 1 and 3 have noticeably higher yield stress; this enhancement can be ascribed to a good adhesion MPP/filler or AcPP/filler which makes the stress transfer possible.

As expected, an increase in stress at break, σ_u , due to the addition of MPP or AcPP, is accompanied by a decrease in strain at break, ϵ_u , (Table I) because if the interfacial adhesion is strong enough, the interfacial fracture is replaced by the cohesive fracture and the plastic deformation of the matrix is suppressed. Tensile impact strength (Table I) is slightly higher for the samples with encapsulated filler. (It is to be noted that the inclusions consisting of filler core and elastomer surface layer are much bigger than elastomer particles in the composites with separated dispersed components). Tracing out the effect of functionalized components on

impact properties will need more complete series of samples.

In conclusion, we can say that the addition of a functionalized elastomer into ternary composites polypropylene/elastomer/calcium carbonate makes possible an extensive (presumably complete) encapsulation of filler particles. On the other hand, functionalized PP secures not only separate dispersion of filler and elastomer in the PP matrix, but also good enough adhesion at the matrix/filler interface, which markedly increases the yield stress of ternary composites. The former composites have somewhat higher tensile impact strength because the incorporated elastomer is extended by filler; however, the effectiveness of complex inclusions consisting of filler core and elastomer surface layer will have to be tested. It seems realistic to expect that mechanical properties of ternary PP composites can be adjusted, to a certain limited extent, with the aid of acid/base interactions between one polymer component and incorporated filler.

REFERENCES

- 1 Speri, W. M. and Patrick, G. R. *Polym. Eng. Sci.* 1975, **15**, 668
- 2 Kitamura, H. 'Progress in Science and Engineering of Composites' (Eds. T. Hayashi, K. Kawata and S. Umekawa), Japan Society for Composite Materials, Tokyo, 1982, Vol. 4, p. 1787
- 3 Stamhuis, J. E. *Polym. Compos.* 1984, **5**, 202
- 4 Stamhuis, J. E. *Polym. Compos.* 1988, **9**, 72
- 5 Stamhuis, J. E. *Polym. Compos.* 1988, **9**, 280
- 6 Faulkner, D. L. *J. Appl. Polym. Sci.* 1988, **36**, 467
- 7 Kolařík, J. and Lednický, F. 'Polymer Composites' (Ed. B. Sedláček), W. de Gruyter, Berlin, 1986, p. 537
- 8 Pukánszky, B., Kolařík, J. and Lednický, F. 'Polymer Composites' (Ed. B. Sedláček), W. de Gruyter, Berlin, 1986, p. 553
- 9 Kolařík, J., Lednický, F. and Pukánszky, B. 'Proceedings of the 6th International Conference on Composite Materials' (Eds. F. L. Matthews, N. C. R. Buskell, J. M. Hodgkinson and J. Morton), Elsevier, London, 1987, Vol. 1, p. 452
- 10 Kolařík, J., Pukánszky, B. and Lednický, F. 'Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites' (Ed. H. Ishida), Elsevier, New York, 1988, p. 453
- 11 Pukánszky, B., Kolařík, J., Lednický, F. and Tüdös, F. *Compos. Polym.* 1989, **1**, 491
- 12 Fowkes, F. M. *Rubber Chem. Technol.* 1984, **57**, 328
- 13 Scott, C., Ishida, H. and Maurer, F. H. J. *J. Mater. Sci.* 1987, **22**, 3963
- 14 Ward, I. M. 'Mechanical Properties of Solid Polymers', Wiley Interscience, London, 1971, p. 107

Silicone rubber-hydrogel composites as polymeric biomaterials

III. An investigation of phase distribution by scanning electron microscopy

F. Lednický, V. Janatová and P. Lopour

Institute of Macromolecular Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, 162 06 Prague 6, Czechoslovakia

P. Vondráček

Department of Polymers, Prague Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague 6, Czechoslovakia

(Received 25 May 1990; revised 3 August 1990; accepted 28 September 1990)

The structure of silicone rubber-hydrogel composite materials was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and light microscopy. The polymer phases in these materials composed of the polysiloxane matrix and very small particles of lightly cross-linked poly(2-hydroxyethylmethacrylate) or poly(2-hydroxyethylmethacrylate-co-methacrylic acid) were visualized using both methods. The distribution of polymer phases was studied by SEM of fracture surfaces of the materials. The results are discussed in relation to the transport properties of the materials.

Keywords: Polymer composites, silicone rubber, hydrogels

Silicone rubber-hydrogel composites are two-phase polymeric materials which consist of a polysiloxane matrix with very fine synthetic hydrogel particles (size in micrometers) dispersed in it¹. These materials have the same appearance as usual silicone rubbers, but they swell in water, and in the swollen state their surface becomes wettable to some extent. In the preceding two parts of this series^{2,3} we report results of an investigation of biocompatibility of these materials and of their surface and transport properties.

It was found that composite materials which contain the powder of lightly cross-linked copolymer of 2-hydroxyethylmethacrylate and methacrylic acid (copoly(HEMA/MAA)) as the hydrophilic filler are — if swollen in water — considerably permeable to water-soluble, low-molecular-weight compounds³. With respect to the impermeability of the polysiloxane matrix to such compounds it may be assumed that their transport is effected exclusively by the hydrogel phase of composite materials and is greatly dependent on its distribution in the siloxane matrix, or on communication between particles. Also, the structure of these materials is related to other properties, such as comparatively good mechanical properties in both the swollen and unswollen state, heat-moulding capacity and shape memory^{1,3}.

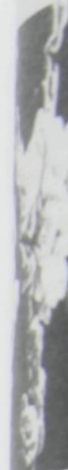
In this study we try to show the phase structure of silicone rubber-hydrogel composites using microscopic techniques and to assess its relationship to the properties of these composites.

MATERIALS AND METHODS

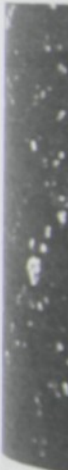
The composition, preparation and properties of composite materials with the hydrogel phase consisting of the lightly cross-linked copolymer HEMA-MAA containing 22.9 wt% MAA have been reported elsewhere^{2,3}. Microscopic studies were carried out using samples with the hydrogel phase contents 9.1, 16.7, 20, 23.1 and 33.3 wt%. The samples were extracted in boiling ethyl alcohol (2 × 5 h) and dried to constant weight, first at room temperature by keeping them in the air, then at reduced pressure (about 2 h) at 110°C. On drying, the samples were kept over P₂O₅ in a desiccator.

A sample of the composite with 33.3 wt% of the hydrogel phase swollen in water, with hydrophilic copolymer particles stained in advance by immersing the sample into an aqueous solution of brilliant green was investigated by transmitted light microscopy. The sample was cut into wedge-shaped sections using a razor blade, and the thin edge of the section was micrographed (Photomicroscope III, Opton).

Correspondence to Dr F. Lednický.



particles are
of the "fractured"
in the particulate
phase of both
in opposite cases
with the particles
with particles
covered by the
is seen in Fig.
the aggregates



1980, Vol. 12

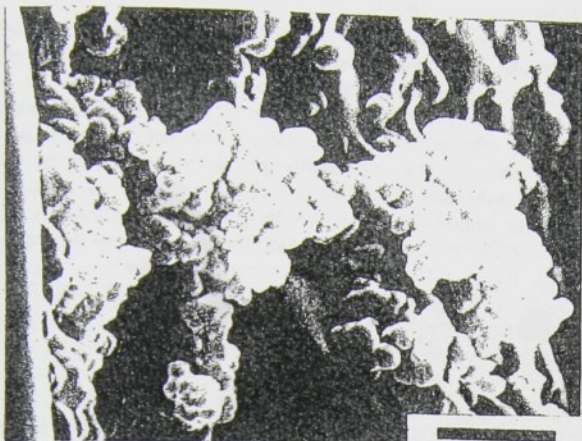


Figure 2 Scanning electron microscopy of particles of the dispersed phase (copolymer HEMA-MAA). Tilt 60°. Scale bar 1 μ m.

the represented particles are the same as regards the powder itself and the fracture surfaces, and that no differences exist in the particle aggregates. Hence we have shown that adhesion of both components in the composite is very low. (In an opposite case distinct changes could have been observed in the particles, such as adhering residues of the matrix, or the particles would have been broken and/or completely covered by the matrix.)

It can be seen in Figure 3 that both the individual particles and their aggregates are uniformly scattered in the

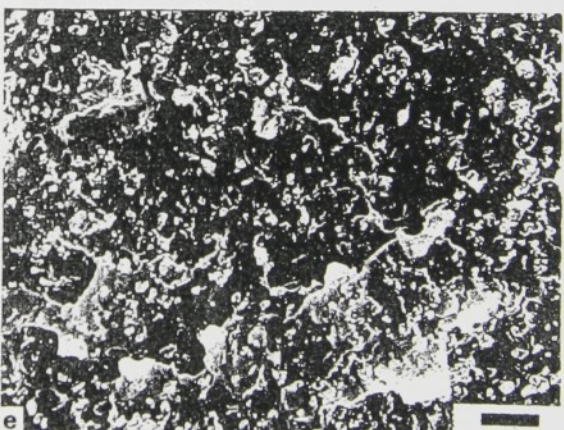
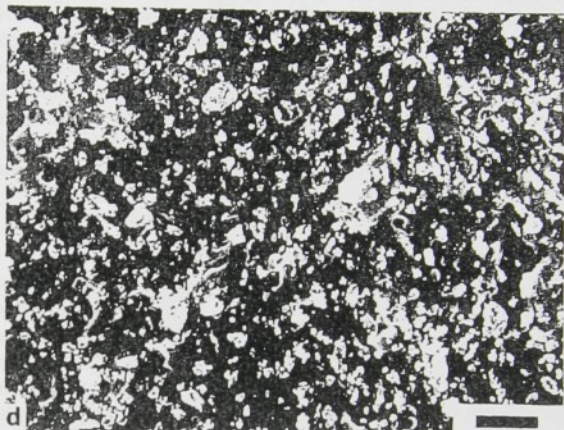
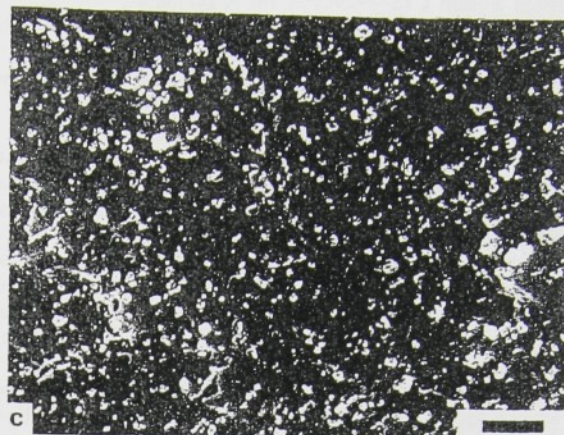
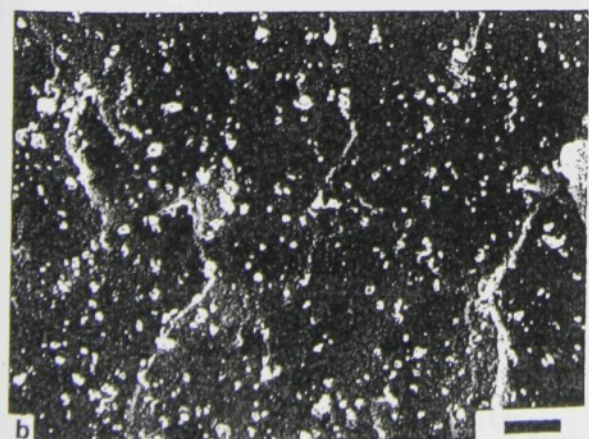
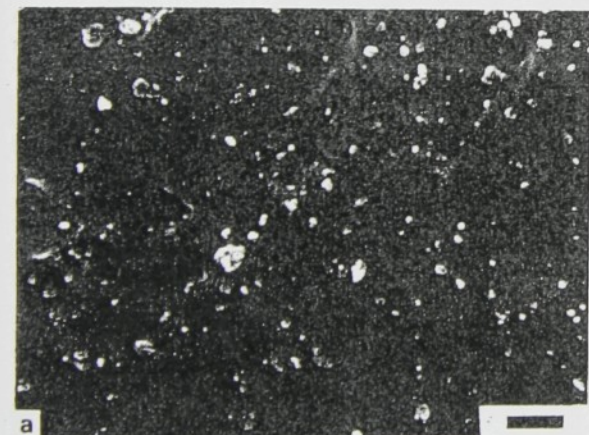


Figure 3 Scanning electron microscopy of fracture surfaces of the composite with varying content of the dispersed hydrophilic copolymer component: (a) 9.1 wt%, (b) 16.7 wt%, (c) 20.0 wt%, (d) 23.1 wt%, (e) 33.3 wt% (dry sample). Scale bar 10 μ m.

matrix and that with increasing concentration of the hydrogel phase contacts between them become increasingly frequent. With respect to the characterization of mutual position of the particles and their contacts it should be borne in mind that each time the micrographs show only approximately one-half of the particles, because the formation of complementary fracture surfaces of both fragments of the sample is accompanied by tearing out of the particles from the matrix of one or the other of the fragments and not by their breaking.



In all the other cases the structure was examined by scanning electron microscopy (SEM). Fracture surfaces were produced on samples similar to those used in impact testing. The fracture surfaces were sputter-coated with a gold layer about 10 nm thick and observed by SEM.

The powder filler was deposited on a substrate provided with two-sided sticking tape, and a gold layer was sputtered onto the sample. The samples were micrographed by SEM (JSM 35, JEOL).

The structure of composite materials was investigated using fracture surfaces prepared from unswollen and swollen samples both at room temperature and at reduced temperature. In most cases the new preparation method soft matrix fracture surface (SMFS) was used which makes possible visualization of the inner morphology of systems containing a soft matrix with hard particles⁴. The procedure used in obtaining the fracture surface depended on whether the polysiloxane matrix was rubberlike or glassy. In the former case the fracture surface was obtained so that the samples were provided with a sharp notch on the shortest side of their cross-section and were fractured in extension. In the latter, the sample was broken at the liquid nitrogen temperature in a special cell⁵. To visualize the structure of the sample in the swollen state, in one case the swollen sample was the critical point dried⁶ before breaking.

Sample preparation and test methods

The composites investigated in this study include materials whose matrix at room temperature is well above the glass transition temperature T_g , i.e. it is very soft. The dispersed powder of the copoly(HEMA/MAA) hydrogel in the dried state at room temperature is below T_g , i.e. hard, but by swelling to equilibrium in water, water solutions and polar organic solvents, its T_g drops below the room temperature, and the material is then also quite soft. Such systems for visualization of the inner structure are very difficult to prepare.

Observation of particles of powdered hydrogel in a light microscope has revealed that their average size is below 1 μm . This means that possibilities of using light microscopic techniques in the investigation of the structure of silicone rubber-hydrogel composite materials are considerably restricted by the degree of resolution of the particles. Moreover, both components of the composite are amorphous and transparent[†], so that methodical possibilities offered by an untreated sample are restricted to the use of phase or differential contrast. However, it appeared possible to apply the absorption contrast method, due to the specific ability of the hydrophilic hydrogel phase to become stained with water-soluble dyes of the triphenylmethane type.

SEM, along with a sufficient magnification, makes possible plastic visualization of the fracture surfaces. It turned out, however, that resolution of phases and visualization of the phase structure depend on the choice of the preparation procedure. A number of such procedures have been tested. It was found that classical preparation procedures used in the microscopy of polymers (sections, staining) do not give positive results. On the other hand, good results were obtained using the SMFS method, which is based on the fact that in the tensile experiment a sample of a soft amorphous material provided with a notch gives a smooth fracture surface. This smooth fracture surface is modified with hard particles present in the system, both by

the exposed particles alone and by depressions which remain after the particles which have been pulled or torn out (present on the second fracture of the pair).

Along with the SMFS method, a certain idea about the phase distribution in the swollen composite material could be obtained by representing fracture surfaces of the composite swollen with a non-volatile solvent and obtained under conditions where both phases are either in the rubberlike or in the glassy state (at room temperature or at the liquid nitrogen temperature). To represent fracture surfaces of a composite material swollen in water we attempted removal of the swelling agent (isotonic phosphate buffer pH 7.4)⁷ by critical point drying. Owing to the poor miscibility of the buffer solution with ethanol (white turbidity, precipitation of phosphates) it was not possible to apply the usual procedure in which a series of concentrations is used with increasing ethanol fraction; the samples were therefore conditioned by repeated immersion into pure ethanol (purity for UV spectroscopy).

RESULTS AND DISCUSSION

Light microscopy in transmitted light gave a micrograph of a thin section of the composite material swollen in water, the hydrogel phase of which was stained with brilliant green (Figure 1). Good resolution of the individual phases was achieved, but it can be seen in the figure that even magnification at the limit of possibilities offered by the light microscope does not provide a sufficiently exact picture of the structure.

Scanning electron micrographs (Figure 2) show the structure of hydrogel powder used in the preparation of the composite materials investigated in this study. Most of the particles form aggregates the size of which varies considerably from 0.3 to 10 μm .

Figures 3 and 4 show micrographs of fracture surfaces of unswollen composite materials with varying content of the hydrogel phase. In all micrographs the resolution of both polymeric phases was very good. Light formations in the micrographs represent particles and particle aggregates of the hydrogel filler. In composites with a low content of the hydrogel phase (Figure 3a,b) the occurrence of separated particles is much higher than in further micrographs in which particle aggregates markedly predominate. A comparison between Figures 2 and 4 reveals that the shape and size of

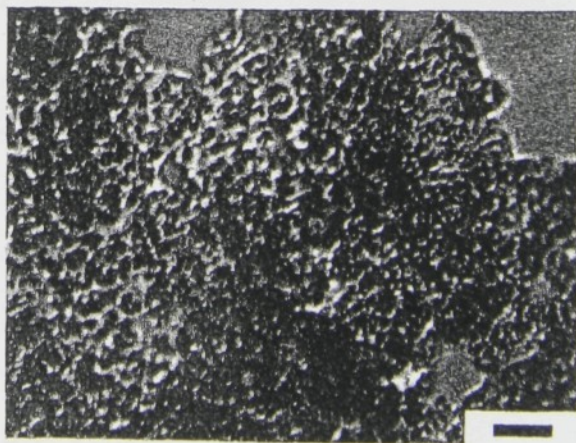


Figure 1 Light microscopy of the composite with the copolymer concentration 33.3 wt%. Dispersed component stained with brilliant green. Scale bar 10 μm .

[†] Both polymers are transparent in bulk. The white colour of the copolymer powder is due to light scattering on the small particles.

This can also be assumed for a considerable part of the aggregates, as documented by the presence of traces of torn out particles and aggregates in the micrographs it can be deduced from *Figures 3* and *4* that in composites with the higher content of the hydrogel phase major domains of communication between particles and aggregates of the hydrogel phase arise. At concentrations of the hydrogel phase below about 20%, however (see *Figure 3a,b*), this cannot be documented at all; rather, a sporadic contact between two hydrogel elements becomes feasible.



Figure 4 Scanning electron microscopy of fracture surfaces of the composite with varying content of the dispersed hydrophilic copolymer component. Samples with the hydrogel concentration: (a) 9.1 wt%, (b) 16.7 wt% and (c) 23.1 wt%. Scale bar 2 μ m.

An estimation of the possibility of a mutual contact between particles in the composite material is important with respect to the characterization of the relation between the structure of materials and their permeability to water-soluble low-molecular-weight compounds³. Since permeation of low-molecular-weight water-soluble compounds proceeds in composite materials swollen in water, it is desirable to examine the structure of these materials in the swollen state. During vacuum metal sputtering of the sample, however, an interfering effect of the low-boiling swelling agent (water) becomes operative in the swollen samples. To overcome this critical point drying was applied⁶, to ensure that the structure of the swollen material remains intact also after the swelling agent has been removed.

The result of micrographing the fracture surface of the composite material containing 33% of the hydrogel phase can be seen in *Figure 5*. A comparison between *Figures 4* and *5*, bottom, and between *Figures 3e* and *5*, top, shows that, contrary to expectations, the particle size after drying is even smaller than in the case of the same composite in the unswollen state. Moreover, gaps appear around the particles (dark in *Figure 5*) which also suggest reduction of the particle volume compared with the volume in the unswollen state. This result suggests that in the case of cautious drying (such as by applying the CPD method) the whole sample is uniformly dried throughout, which leads to a better chain ordering and minimization of the volume of hydrogel particles.

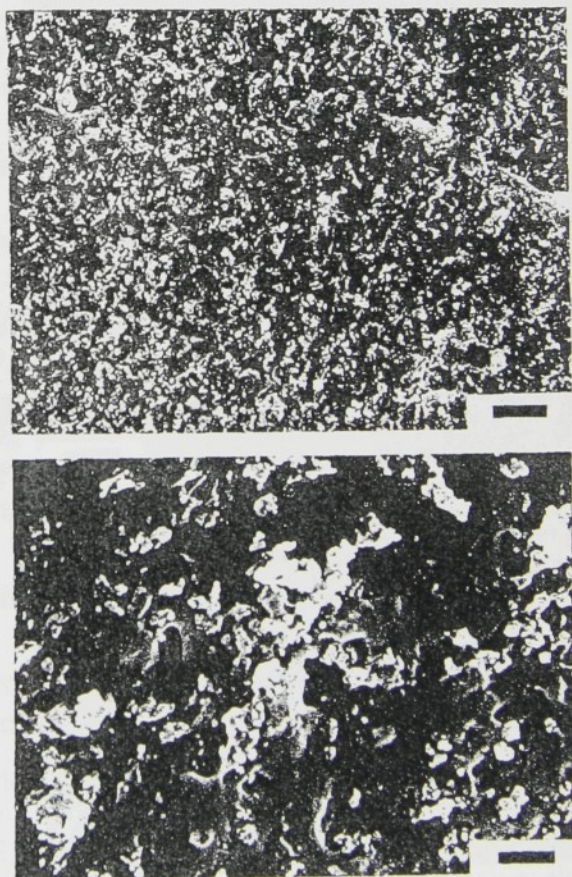


Figure 5 Fracture surfaces of the composite with 33.3 wt% of the hydrogel phase dried by the CPD method. Scale bar 10 μ m (top), 2 μ m (bottom).

Another possibility of representing the structure of the swollen composite material consists in creating a system which would simulate the state of the sample swollen with a low-molecular-weight compound, which at the same time would not be dried (at least not too quickly) if placed in vacuum at room temperature for a short time. We therefore chose swelling of the dry sample in triethyleneglycol (TEG, boiling point 276°C). Fracturing of the sample thus swollen at room temperature and in liquid nitrogen gives rise to a very fine relief (Figure 6, upper part and centre), which corresponds to small differences in Young's modulus of silicone rubber and of the swollen copolymer (in the glassy state at the liquid nitrogen temperature, in the rubberlike state at room temperature). Fine differences in the nature of the fracture surface in places of the matrix and particles can be

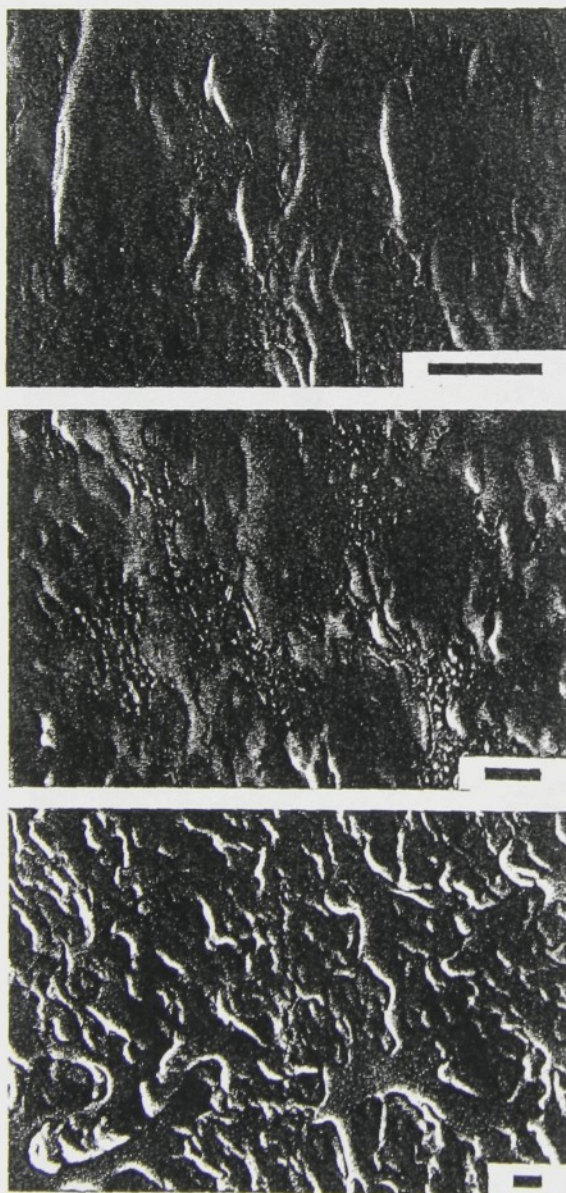


Figure 6 Composite with 33.3 wt% of the copolymer swollen to equilibrium with triethyleneglycol: SEM of fracture surface prepared at room temperature (upper part), at the liquid nitrogen temperature (centre) and at the dry ice temperature (-78°C) (lower part). Tilt 60° . Scale bar 1 μm .

seen only in micrographs with the sample considerably tilted (60°), which stresses coarseness of the surface. A much more distinct picture of the structure is provided by the fracture surface of the sample swollen in TEG made at the dry ice temperature (-78°C), when essential differences can be anticipated in the values of Young's modulus of the matrix and of the swollen particles (Figure 6, lower part). Smooth parts of the fracture surface correspond to the matrix, the coarser relief obviously corresponds to the particles.

The existence of comparatively smooth fracture surfaces obtained at room temperature and at the liquid nitrogen temperature allows us to deduce that breaking of swollen particles take place here. Hence, it may also be deduced that in the swollen state the particle strength is lower than that of the matrix/copolymer interfaces, in agreement with the known finding that mechanical properties of highly swollen synthetic hydrogels based on methacrylic acid are poorer than those of unfilled silicone rubber. The structures which exist on the fracture surface around smooth particles (Figure 6, upper part and centre) obviously represent fine steps in those places of the fracture surface where there is the boundary of contact between various materials (matrix, particles). In micrographs of the composite permeable to low-molecular-weight compounds and swollen in TEG (Figure 6) it can be distinctly seen that the particles communicate with each other and that even large magnification does not reveal gaps between particles and matrix.

The results obtained in the investigation of the structure of swollen and unswollen composite materials are in agreement with the assumption that permeation of low-molecular-weight compounds through composite materials is obviously connected with communication of swollen particles in the silicone matrix. An investigation of fracture surfaces of composite materials with a low content of the hydrogel phase (up to about 20%) has revealed that in this case particles of the hydrogel phase are isolated from each other in the matrix, which fits in with the refractometric finding³ that these materials possess zero permeability to low-molecular-weight water-soluble compounds. The existence of free spaces (gaps, microcracks) between particles of the hydrogel and matrix, which if filled in with the swelling agent might become the cause of passage of low-molecular-weight compounds, was not confirmed. This is in agreement with the pronounced dependence on molecular weight observed earlier for the permeation coefficients of the individual low-molecular-weight compounds³.

REFERENCES

1. Vondráček, P., Hrudka, J., Šulc, J. and Lopour, P., Hydrophilic and thermoformable silicone rubber composite, *Polymer Composites* (Ed. B. Sedláček), Walter de Gruyter, Berlin, Germany, 1986, pp 303
2. Cífková, I., Lopour, P., Vondráček, P. and Jelínek, F., Silicone rubber-hydrogel composites as polymeric biomaterials. I. Biological properties of the composite silicone rubber-poly(2-hydroxyethyl methacrylate), *Biomaterials*, 1990, 11, 393-396
3. Lopour, P., Vondráček, P., Janatová, V., Šulc, J. and Vacík, J., Silicone rubber-hydrogel composites as polymeric biomaterials. II. Hydrophilicity and permeability to water-soluble low-molecular-weight compounds, *Biomaterials*, 1990, 11, 397-402
4. Lednický, F. and Michler, G.H., Soft matrix fracture surfaces as a means to reveal the morphology of multi-phase polymer systems, *J. Mater. Sci.*, 1990, 25, 4549-4554
5. Lednický, F. and Kučera, J., *Plasty Kauc.* 1989, 26, 289-292
6. Reimer, L., *Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden*, Springer, Berlin, Germany, 1967
7. Raven, H.M., *Biochemisches Taschenbuch*, Vol. II, Springer, Berlin, Germany, 1964, p 91

Specific Use of Electron Microscopic Techniques in the Characterization of ABS Polymers†

F. Lednický and Z. Pelzbauer

Institute of Macromolecular Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, 162 06
Prague 6, Czechoslovakia

(Received 9 June 1985; accepted 8 July 1986)

SUMMARY

The supermolecular structure of various types of ABS polymers was characterized by employing various preparation and electron-microscopic observation techniques. The results thus obtained were compared with the classical techniques of preparation of ultra-thin sections. The techniques were chosen so as to reveal the structure of the interior of the sample and the rubber particles (material contrast on cut surfaces, separation of particles by dissolving the matrix, fracture at low and high temperatures), the surface structure (surface etching) and the mechanism of the fracture process (fracture surface at room temperature). By treatment of the fracture surfaces (relaxation in vapours of the solvent of the matrix or OsO₄-staining), rubber particles on the fracture surface or adjacent to it can be revealed. The size distribution of rubber particles, determined by using one sample and most of the methods mentioned above, shows an agreement in the range of the most frequently occurring particles. Systematic deviations in the range of large particles (aggregates) are explained by differences between the individual preparation methods.

1 INTRODUCTION

The morphology of ABS polymers is most frequently estimated from ultra-thin sections of stained samples. This classical technique provides

† This paper was presented in a modified form at the 17th Europhysics Conference on Macromolecular Physics *Morphology of Polymers*, held in Prague on 15-18 July, 1985 (*Europhysics Conference Abstracts*, **9E**, P74.)

excellent information about the average structure in the bulk of the sample. To correlate structure and properties, it is necessary to modify sample preparation and reveal the structure of a chosen part of the sample: gloss of the sample is to be correlated with surface morphology; stress concentrators which are incorporated in the sample and which influence considerably its strength can be unambiguously revealed from fracture surfaces. When comparing different preparation techniques, the question arises how the observed morphology is influenced by the technique used.

In this study, some techniques of preparation are discussed and the results obtained are compared in terms of morphology and particle size distribution.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Samples

Samples have been selected to cover a wide range of structures and properties. Both commercial and model samples have been studied; the range of their properties (Fig. 1), represented by notch impact resistance and gloss, spreads from 2.7 kJ/m² to 18.0 kJ/m² and from 15% to 98% respectively.

2.2 Sample preparation techniques

Ultra-thin sections were prepared by employing the classical techniques of cutting of samples fixed and stained in OsO₄ vapour. This procedure also gave cut surfaces (the block surface after cutting).

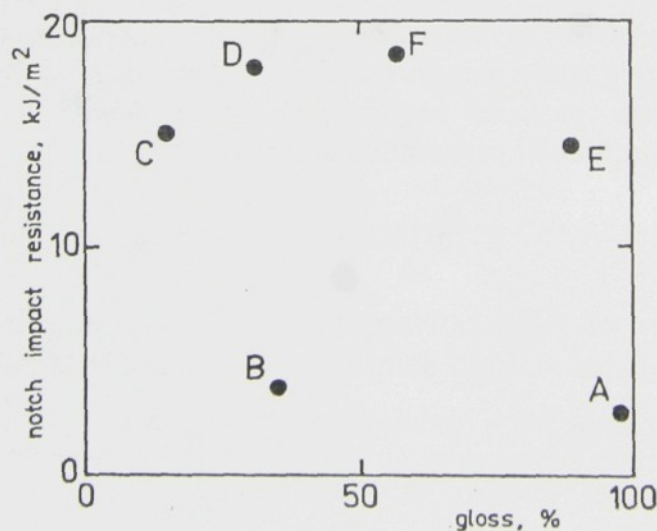


Fig. 1. Gloss and impact strength of the investigated samples, A–F.

To obtain an etched surface, the samples were treated with chromic acid at 70 °C for 15 min.

Fracture surfaces at 25 °C were prepared by impact in bend (as in the Izod arrangement) on test pieces provided with a razor notch. In addition, stained fracture surfaces were obtained by subjecting the test pieces to the effect of OsO₄ vapour overnight. Relaxed fracture surfaces were obtained by treatment with methyl ethyl ketone vapour in a closed vessel for 2 min. The fracture surfaces at -196 °C were prepared by impact with a wedge on the sample in liquid nitrogen. The wedge angle was 10°, the facet angle 30°. The fracture surfaces at 130 °C were obtained by tensile fracture of samples stained in OsO₄ vapour at 70 °C for 4 h; the deformation device has been described elsewhere.¹

For the selective preparation of rubber particles from the polymer block the matrix was dissolved in methyl ethyl ketone. The dispersion of rubber particles was then stained with OsO₄ vapour. After sedimentation of the stained particles a part of the matrix solution was removed and methyl ethyl ketone in excess was added; this operation was repeated several times. The eventual dispersion of rubber particles was then spread on a substrate.

2.3 Microscopy

Ultra-thin sections were examined in a transmission electron microscope (TEM) JEM 7A and JEM 200 CX manufactured by JEOL. In the other cases the structure was recorded with a scanning electron microscope (SEM) JSM 35, also from JEOL. Material contrast was examined on samples without metal coating; otherwise the samples were sputtered with gold.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Ultra-thin sections of stained samples

A convenient cutting plane is suitably chosen when preparing ultra-thin sections. Since the particle size distribution is homogeneous (i.e. is independent of the chosen cutting plane inside the sample), this classical technique provides information on the average distribution of rubber particles. Ultra-thin sections were therefore used in this study as a basis for the comparison of the suitability and applicability of the other preparation methods.

For the characterization of the morphology of the interior of ABS

polymers, the method of ultra-thin sections is suitable for virtually all types of samples (Fig. 2): for those with small and large particles (sample A or E), or for the investigation of their aggregation (samples B–D, F). With large aggregates (sample D) the limiting factor is their size with respect to that of the microscope grid.

The quality of interphase boundaries (surface grafting of rubber

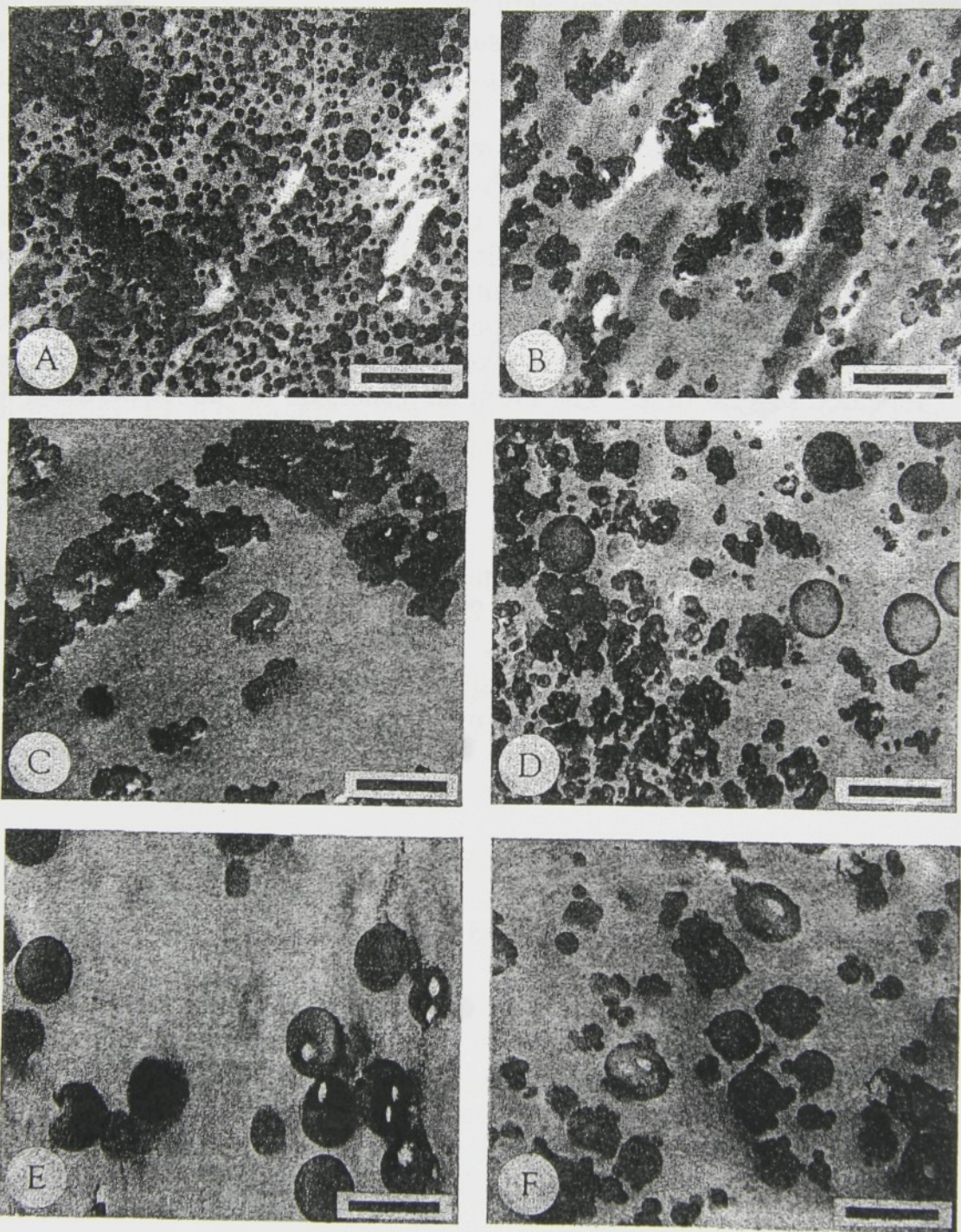


Fig. 2. Ultra-thin sections of the samples. TEM of stained material; bar scale 0.5 μm .

particles) cannot be directly evaluated from ultra-thin sections. Indirect information can be obtained by characterizing the aggregation of particles (trend towards aggregation in the case of weakly grafted particles²). Because of the low frequency of occurrence and nonselectivity of the cutting process, the method of ultra-thin sections does not inform us about critical structures which become fracture nuclei.

3.2 The use of material contrast on cut surfaces in structure visualization

The selective reaction between OsO_4 and rubber particles results in a concentration of osmium in the particles which can then be utilized in the formation of material contrast (atomic number contrast). The particles appear light, the unstained matrix appears dark. An image of an uncoated sample can be obtained in the scanning electron microscope at an accelerating voltage of 25 kV using a higher beam current density. Because of the higher penetration of the electron beam into an unsputtered sample, the osmium-stained particles below the surface are also imaged, and the resolution is poorer than in the more usual topographical contrast of sputtered samples.

A comparison with the structure of the same material determined from ultra-thin sections seems to indicate that in micrographs obtained by material contrast (Fig. 3) the particles are imaged densely packed together. An interpretation becomes feasible if one assumes imaging also of those particles which do not lie directly on the surface, but are situated in the subsurface layer. The image of these particles appears somewhat darker than that of the particles on the cut surface. The application of this method seems to be promising for systems with aggregates of a considerable size (sample D).

3.3 Fracture surface

The method of determination of the inner morphology of a material using fracture surfaces is greatly limited, especially in ABS polymers where the fracture surfaces reflect the deformation processes taking place in the fracture³ rather than the morphology of the material. The appearance of the fracture surface obtained at room temperature indicates a considerable absorption of mechanical energy by plastic transformation in the region where the fracture occurs (Fig. 4). The extent of plastic deformation of the material can usually be correlated with the impact strength values and depends on the internal structure (cf. samples A and F in Figs 4, 2, 1).

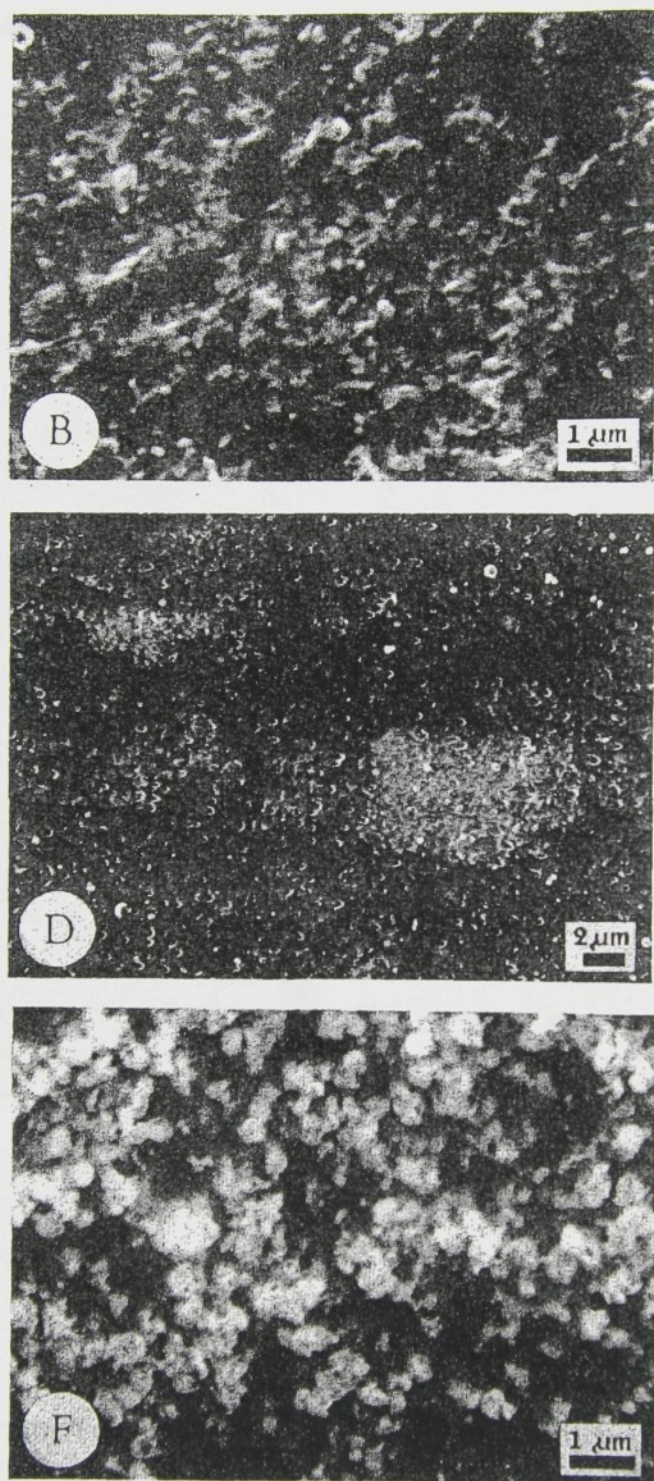


Fig. 3. Cut surfaces of uncoated samples made visible by material contrast. Osmium-containing particles appear brighter. SEM.

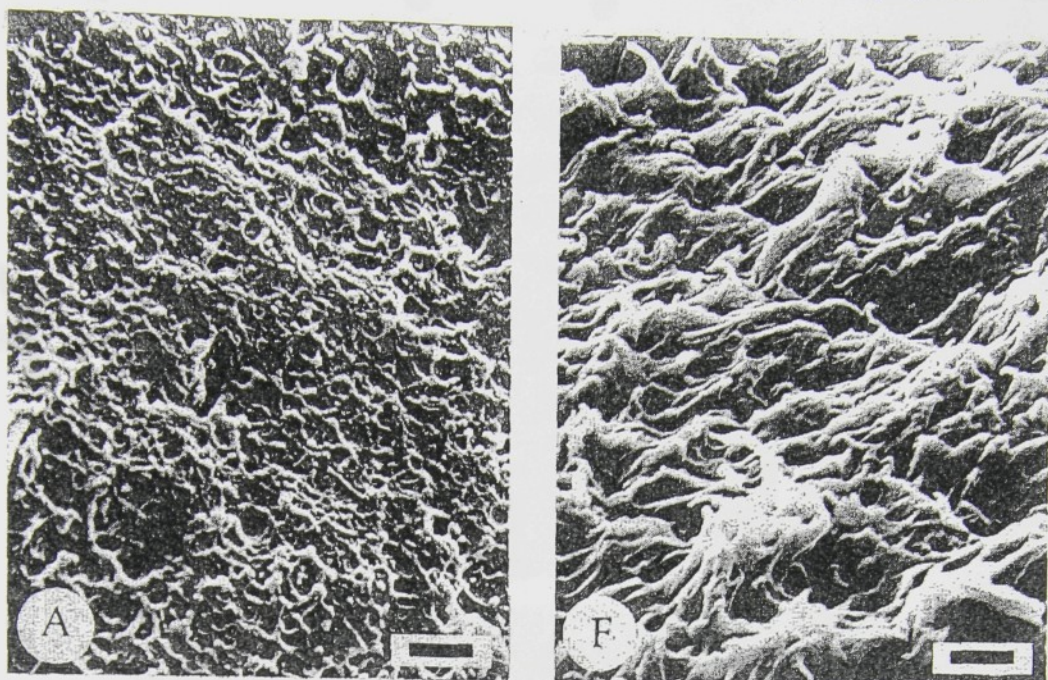


Fig. 4. Fracture surfaces of notched samples A and F prepared by impact at room temperature. SEM; bar scale 1 μm .

A unique advantage of the method of fracture surfaces is that defective weak places are revealed. Heterogeneities in the material initiate fracture formation. The micrographs show that at certain places critical heterogeneities can be observed, such as inorganic particles or cavities (cf. ref. 3). In some cases individual extremely large aggregates of ungrafted rubber particles which are not connected with the surrounding matrix can be seen (Fig. 5).

Fracture deformation processes in general do not give information about the presence and size distribution of rubber particles, with the exception of enormously large heterogeneities, where the effect upon the deformation and fracture processes is considerable. However, if information on the particle size distribution could be obtained from the fracture surface it could provide interesting findings, both on the role played by the individual fractions of particle sizes in the breaking of the material and on the non-uniform (if any) character of the structure inside the sample. Attempts were therefore made to modify the fracture surface so as to render visible rubber particles on and close to the fracture surface by a short-term relaxation in the vapour of a matrix solvent and by the use of material contrast of stained samples.

Short-term exposure of the fracture surface to solvent vapour makes rubber particles appear on the surface (Fig. 6). A very short time of exposure to solvent vapour (methyl ethyl ketone) is not sufficient to reveal the particles, while too long a time brings about fusion of the

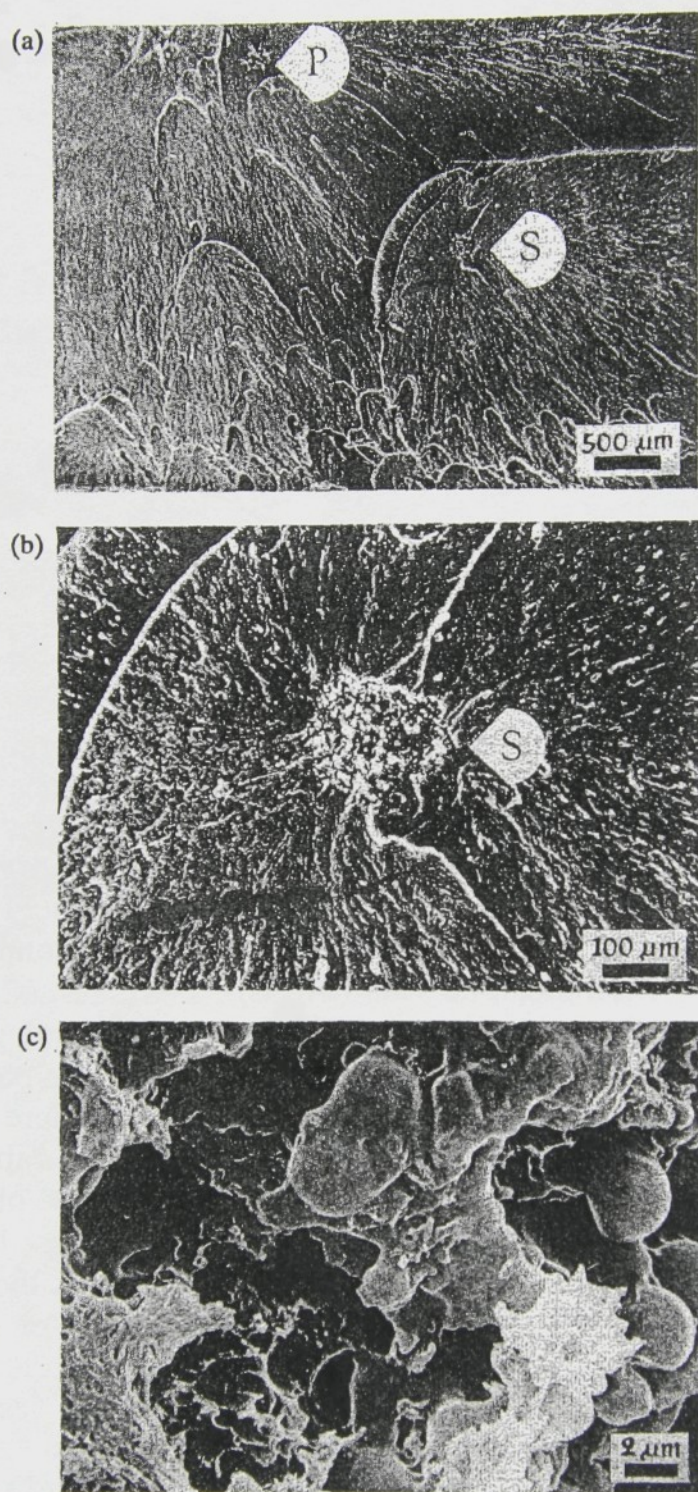


Fig. 5. Heterogeneities which decrease the ultimate characteristics and which can be observed on the fracture surface of the ABS polymer in the place of the primary (P) or secondary (S) fracture centres. The object located at S (a) is the aggregate (b) of rubber particles unconnected with the surrounding matrix (c). SEM of a defective sample.

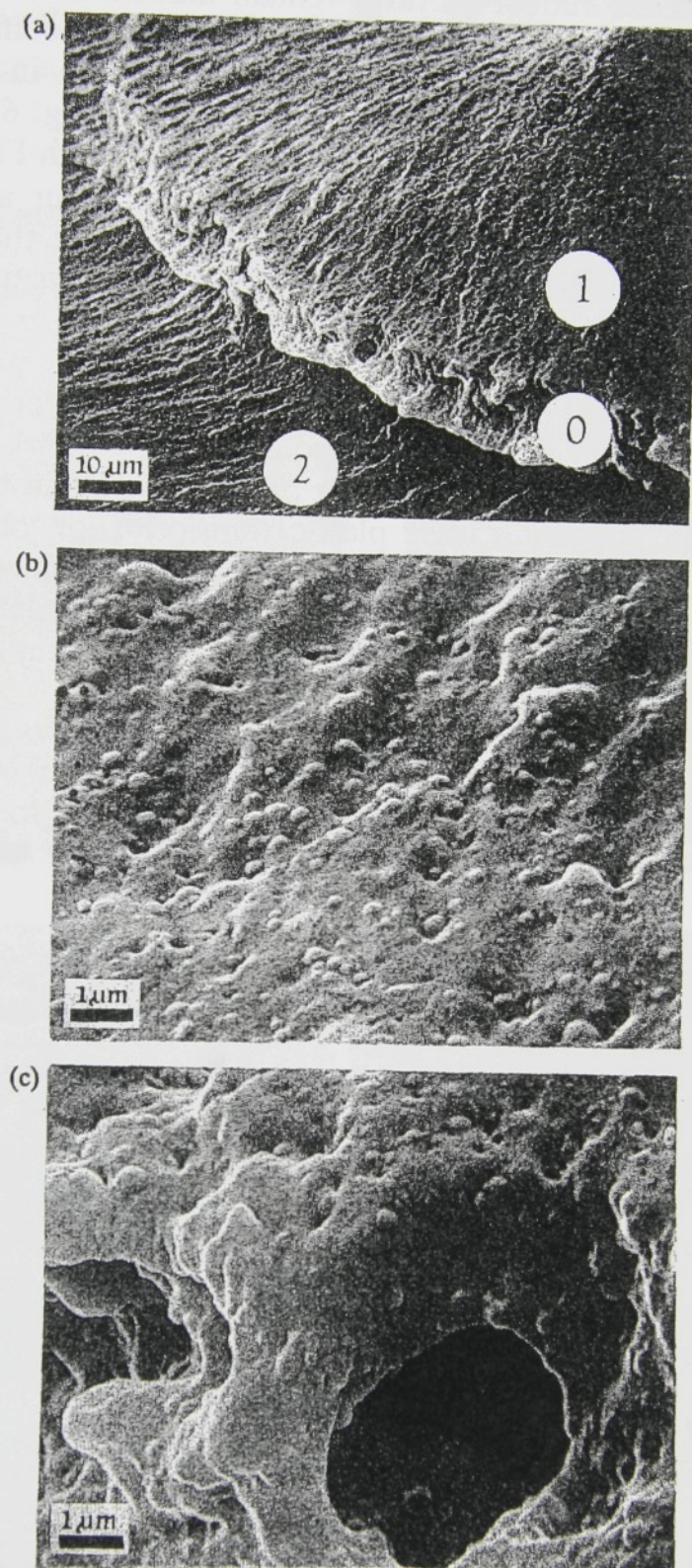


Fig. 6. Fracture surface of the sample F exposed to methyl ethyl ketone vapour for 2 min. (a) Contact boundary (0) between two secondary cracks (1 and 2); (b) region 1; (c) region 0. SEM.

surface, and the rubber particles remain hidden under the surface. A characteristic feature of the fracture surface thus modified is that only protruding rubber particles can be observed, both in the regions of various secondary cracks (regions 1, 2 in Fig. 6a, Fig. 6b) and on their contact boundary (0 in Fig. 6a, Fig. 6c: compare with Fig. 4).

Exposure of the fracture surface to OsO_4 vapour also reveals the rubber particles (Fig. 7). A detailed explanation of the causes would call for further study; it is quite likely that the formation of material contrast due to the presence of osmium in the rubber particles (some particles appear lighter, Fig. 7a) is combined with the partial relaxation of the deformed structures (Fig. 7b) which is however smaller than in the case of the effect of solvent vapour.

The easy deformability of rubber particles, which in the deformation of the ABS polymer causes plastic transformation at fracture, considerably restricts information on the structure obtained from fracture surfaces. This difficulty can be circumvented by hardening the rubber particles; in this study we use hardening by osmium-staining and by freezing.

Deformation of homogeneous amorphous polymers at temperatures above the glass transition gives rise to a smooth fracture surface; in systems which moreover contain hard particles the fracture surface is modified by them. The osmium-treated sample of an ABS polymer (for

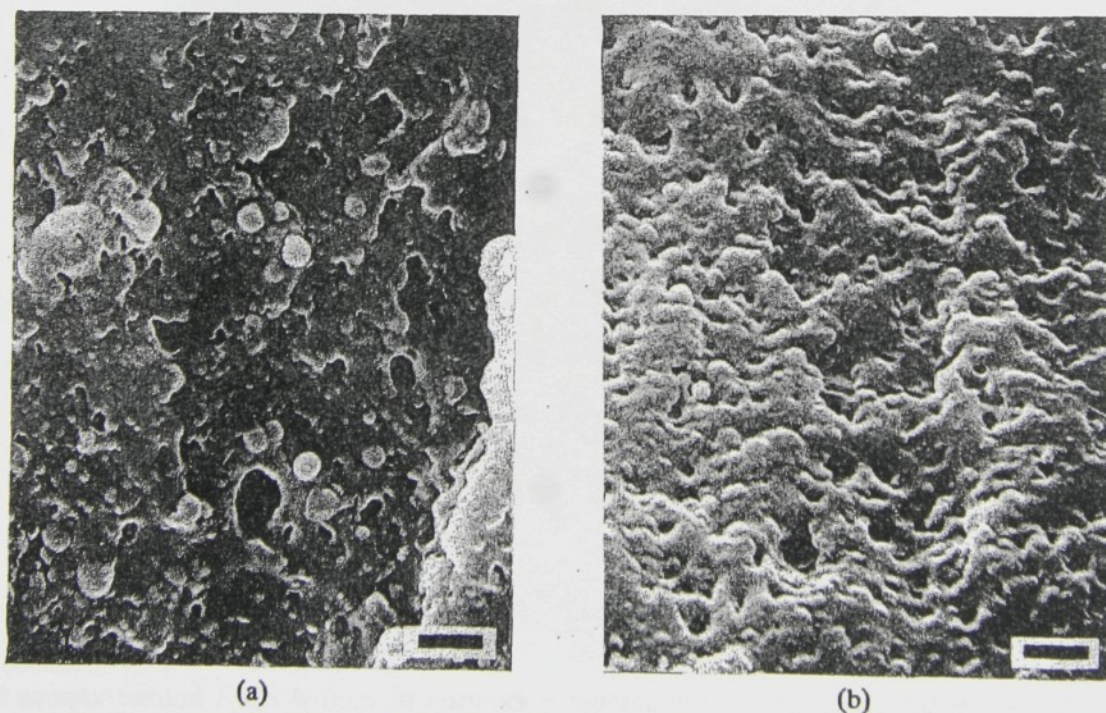


Fig. 7. Fracture surface of the sample F exposed to OsO_4 vapour overnight. SEM, sample photographed untilted (a) and at an angle of 55° (b). Bar scale $1\ \mu\text{m}$.

the tensile experiment, a plate 30 mm $\times$ 5 mm $\times$ 2 mm in size provided with semicircular cut-outs for localization of the fracture) has only its surface layer stained (thickness about 0.2 mm), while the centre of the cross-section remains unstained. Deformation at 130 °C gives a fracture surface the smooth centre of which remains virtually unaffected by

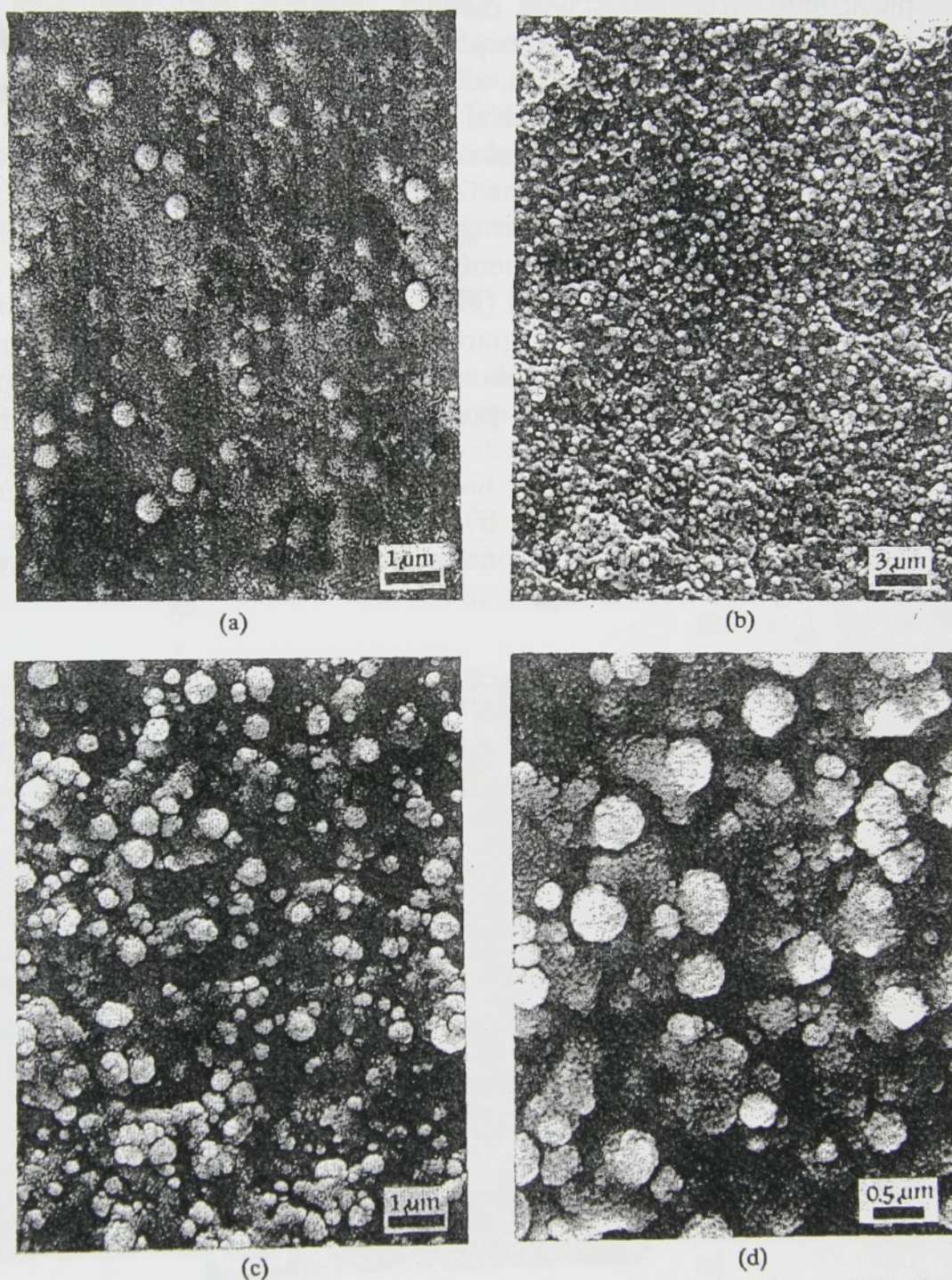


Fig. 8. Fracture surface of the stained sample D prepared at 130 °C. Insufficiently (a) and well (b–d) stained areas. SEM.

rubber particles, because the matrix is also elastic at this temperature. At the boundary between the stained and unstained material (Fig. 8a) one can clearly see hardened spherical particles shelled out from the fracture surface and the pits of the shelled-out particles; they both suggest reduced interphase adhesion. In the stained region the particulate structure is very distinct, including both small and large particles (Figs 8b-d). This morphology, characteristic of systems with a soft matrix and hard particles, allows conclusions to be drawn as to the internal structure of the material under study.

Unlike the preceding experiment (fracture at 130 °C), in which the mechanical properties of the components differ essentially, when breaking the ABS material at the temperature of liquid nitrogen the elastic moduli of both components are comparable with each other. The fracture surface thus obtained (Fig. 9) shows both particles and distinct holes after the shelled-out particles. This type of fracture surface morphology is usual for polycomponent systems with low interphase adhesion, when the fracture proceeds preferentially along the interphase boundary.³ It may be deduced that in this case too the interphase adhesion is weak, which may be due to the non-uniform character of thermal shrinkage on cooling by more than 200 °C. Such a procedure may however be regarded as one of the possible ways for revealing the internal structure of ABS polymers.



Fig. 9. Fracture surface of the sample F obtained at the temperature of liquid nitrogen. SEM; bar scale 1 μm .

3.4 Isolation of rubber particles by dissolving the matrix

The isolation of particles by dissolving the matrix is a very simple procedure, much less labour-consuming than the preparation of ultra-thin sections. It is based on the fact that the osmium-treated particles are very heavy and sediment readily, which reduces the danger of elution of the smallest particles in the case of a repeated exchange of the solvent. At the same time, however, the evaluation of the resulting image (Fig. 10) becomes more difficult, since it is very difficult to distinguish aggregates originally present in the block (sample D, Fig. 10a) from those arising by drying of the solvent during spreading of the sedimented particles on the support (sample B, Fig. 10b).

3.5 Surface etching

Etching of the sample surface reveals the structure of the surface layer which, due to complicated flow processes occurring in moulding, may greatly differ in its structure from that of the sample interior. The particulate structure remains untouched (Fig. 11); differences in the particle size are also well visible (Fig. 11 A,E). In some samples orientation of the surface layer can be clearly seen (sample F); in samples containing particle aggregates (samples C,F) a rougher surface

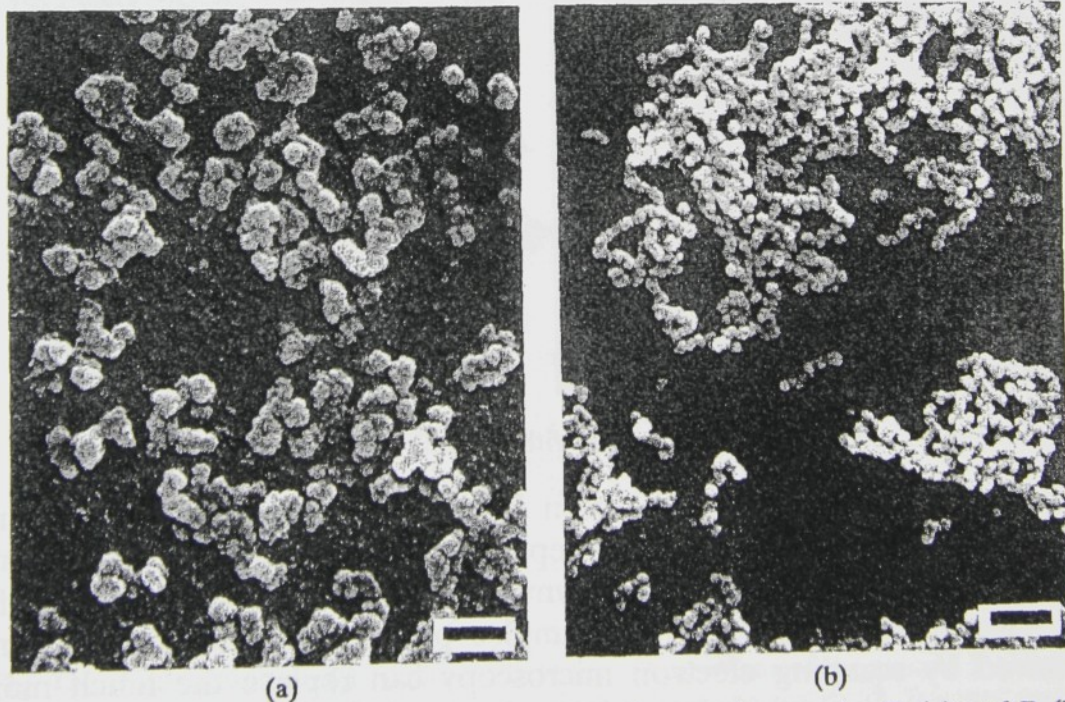


Fig. 10. Rubber particles isolated by dissolving the matrix, samples D (a) and B (b). SEM; bar scale 0.5 μm .

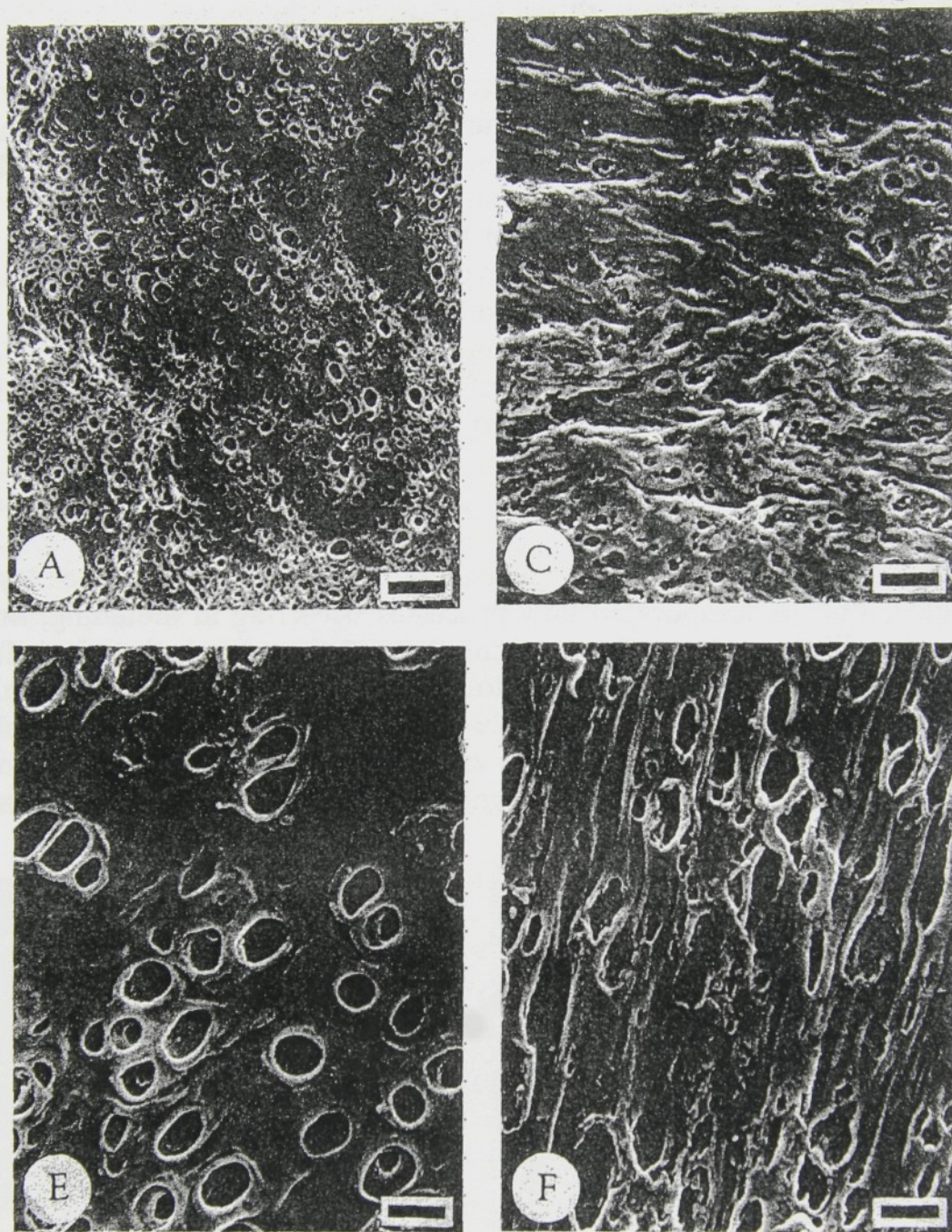


Fig. 11. Sample surface etched with chromic acid. SEM; bar scale 1 μm .

is found (Fig. 11). It can be seen from these results that the etching method used is suitable for the representation of both the surface and the internal structure of ABS polymers. With a suitably cut sample (the surface layer being removed) samples prepared by this method and viewed by scanning electron microscopy can replace the much more difficult preparation of ultra-thin sections which must then be examined by transmission electron microscopy.

3.6 Comparison of the methods used

Sample F, which possesses the highest impact strength values of the whole series under investigation, was analyzed for the particle size distribution using micrographs obtained by all methods described here with the exception of observation of the cut surface by means of material contrast. A comparison (Fig. 12) shows a surprisingly good fit with a few systematic deviations.

The maximum of the distribution frequency of all the preparation methods employed lies virtually in the same region, about $0.2\ \mu\text{m}$. Hence, it can be seen that none of the methods is selective with respect to the particle size. By dissolving the matrix, particle sizes are obtained where those of larger dimensions are distinctly more frequent. This finding is probably due to the fact that in the analysis of the particle size it is sometimes difficult to distinguish individual particles from agglomerates in the micrograph.

The structure of the surface or subsurface layer need not always be identical with that of the interior of the sample. On the contrary, in view of the injection moulding procedure used in making the samples, considerable differences may be anticipated. To evaluate these differences, the distribution curves obtained from surface observation

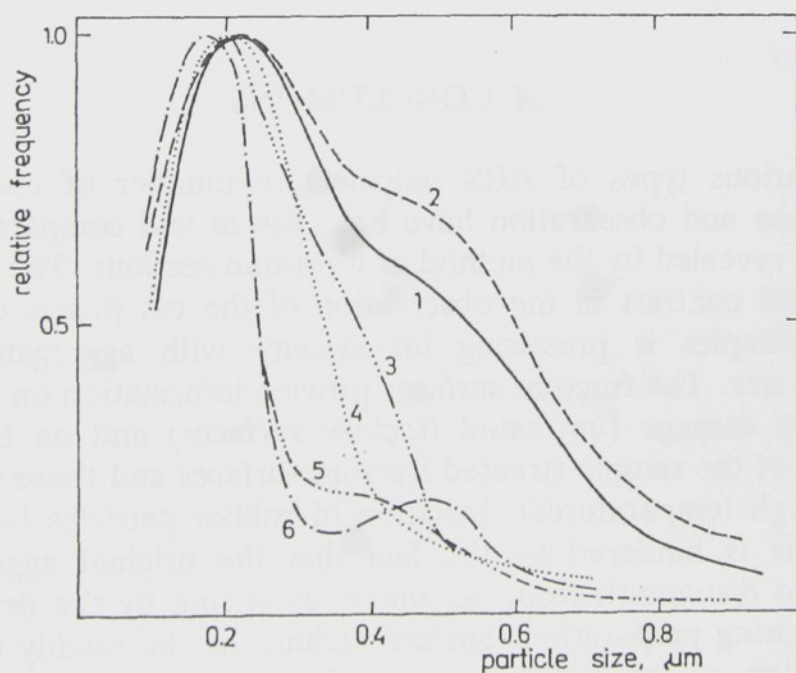


Fig. 12. Comparison of the rubber particle size distributions of the sample F obtained by various methods: 1, ultra-thin sections; 2, dissolving the matrix; 3, fracture surface relaxed in methyl ethyl ketone; 4, fracture surface at $-196\ ^\circ\text{C}$; 5, fracture surface stained with OsO_4 ; 6, etched surface.

(after etching) and from ultra-thin sections have been compared with each other. Sample F is characterized by a particularly great orientation of the surface layer (cf. Fig. 11). Marked differences appear in the range of large particles where their small content in the etched sample may be explained by surface deformation which systematically reduces values measured perpendicularly to the direction of orientation. No such deviation was observed with sample D where the deformation of particles on the surface is not so pronounced. If, moreover, one bears in mind that the sizes of the most frequent particles determined by various methods are virtually identical, a conclusion that the surface and internal structures differ only slightly is quite justified. Correlation between the surface and internal structures has been pointed out indirectly, on the basis of measurements of the surface properties (gloss):⁴ a change in the gloss is proportional to a change in the particle size. A comparison of the particle size distributions (Fig. 12) confirms such a correlation.

Particle size distributions obtained from fracture surfaces by all the methods used reveal a lower content of larger particles compared with ultra-thin sections. Elucidation may be found in the different roles played by small and large particles in the formation and propagation of the crack. However, a detailed analysis would require a larger amount of experimental material.

4 CONCLUSIONS

Using various types of ABS polymers, a number of techniques of preparation and observation have been tested and compared with the structure revealed by the method of ultra-thin sections. The application of material contrast in the observation of the cut planes of osmium-treated samples is promising for systems with aggregates of considerable size. The fracture surfaces provide information on the process of sample damage (untreated fracture surfaces) and on the internal structure of the sample (treated fracture surfaces and those obtained at low or high temperatures). Isolation of rubber particles by dissolving the matrix is hindered by the fact that the original aggregates are difficult to distinguish from agglomerates arising by the drying of the solvent during preparation. Surface etching can be readily used in the investigation of the surface layers of the sample. The particle size distributions determined for one of the samples under investigation confirm the earlier correlation between the surface properties and the internal structure of ABS polymers. They are virtually identical in the

range of particles of the greatest frequency; deviations in the range of large particles were explained by differences between the individual preparation methods used.

REFERENCES

1. Lednický, F. and Pelzbauer, Z. (1982). *J. Macromol. Sci.—Phys.*, **B 21**(1), 19.
2. Stabenow, J. and Haaf, F. (1973). *Angew. Makromol. Chem.*, **29/30**, 1.
3. Lednický, F. (1986). *Proc. 17th Europhysics Conf. on Macromolecular Physics, Morphology of Polymers, Prague, 15–18 July, 1985* (B. Sedláček, Ed.). Walter de Gruyter, pp. 541–8, Berlin–New York.
4. Lednický, F. and Pelzbauer, Z. (1986). *Angew. Makromol. Chem.*, **141**, 151–60.

POSSIBILITIES OF THE ESTIMATION OF POLYMER MORPHOLOGY - FROM FRACTURE SURFACES

F. Lednický

Institute of Macromolecular Chemistry, Czechoslovak Academy
of Sciences, 162 06 Prague 6, Czechoslovakia

Introduction

A rapid record is the main advantage of the fracture surface method used to reveal the inner supermolecular structure of polymeric materials in the solid state by the transmission (TEM) and scanning (SEM) electron microscopy. Fracture surfaces are often available with samples which have been mechanically tested. Disadvantages consist in difficulties of replica preparation for TEM (completely eliminated if SEM is used), and mainly in artefacts caused by deformation processes during fracture (Fig.1).

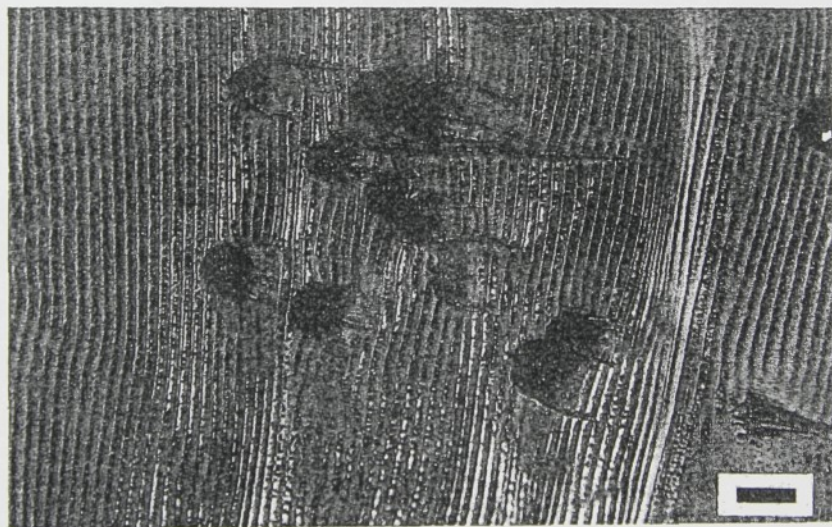


Fig.1. Interference of the inner structure (spherulites) and the fracture deformation structure (lines perpendicular to the fracture direction - a stick-slip behaviour). Polycarbonate annealed for 6 days at 190°C; visible light reflection microscopy. Bar scale 20 μm .

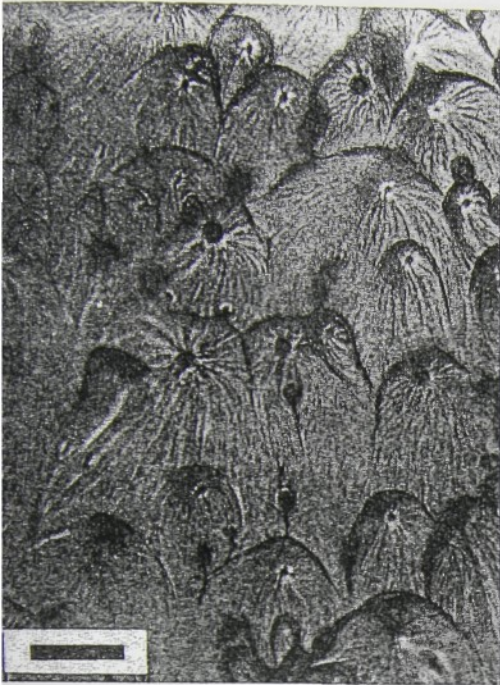
These artificial deformation structures may sometimes be eliminated or, in turn, their existence may prove useful when studying the mechanism of sample fracturing. The aim of this paper is to compare the common morphological features of several different polymers and reveal the possibilities and limitations of the estimation of polymer morphology from their fracture surfaces.

Fracture Deformation Processes and Fracture Surface Morphology

Plastic deformation observed during the fracture process is a characteristic feature of most polymeric materials, even with those materials which are brittle regarding their mechanical behaviour. An evidence of such deformation occurring in a thin layer (crazing) prior to fracture may be seen in the appearance of interference colours on fracture surfaces of poly(methyl methacrylate) fractured in liquid nitrogen (1).

The fracture surface is smoothest in the region of its first formation (mirror region); its roughness increases with the distance from the primary fracture centre. Rough relief is caused by mutual interaction of different fracture cracks spreading in different levels. Their contact borders form fracture curves (Fig.2). From a theoretical analysis (2) it is obvious that structures formed in this way do not reflect the inner structure of the material. (Although the process of fracture curves formation is quite different from that of spherulitic crystallization, the shapes of fracture curves sometimes resemble the shapes of spherulites. The similarity resulting from coalescence processes is reported elsewhere (3)). Formations in the centres of secondary fractures need not reflect the real structures either (Fig.3). The smoother relief of the fracture surface of amorphous polymers can be ascribed to different mechanisms. E.g., the origin of "hills" has been interpreted by the relaxation of filaments drawn out during the adiabatic deformation (4), and that of filaments has sometimes been ascribed to cleavage (5); the origin of humps has been explained as the local retardation of the spreading crack, etc.

In heterogeneous materials, the fracture process itself is influenced by their structure. The resulting fracture surface morpho-



a



b

g.2. Fracture curves on the fracture surface of commercial polystyrene (a) and epoxy resin modified by rubber (b). Visible light reflection microscopy of Al coated sample (a); SEM (b). Bar scale 20 μm (a) and 10 μm (b).



g.3. Formations in secondary fracture centres of amorphous poly(methyl methacrylate). They do not correspond to inner morphology; their origin is connected with the mechanism of deformation. TEM, primary carbon replica, preshadowed by Pt-SiO. Bar scale 0.5 μm .

logy is given by superposition of the fracture surface of amorphous material and the relief dependent on the supermolecular structure. It is obvious that this interference is least pronounced in the mirror region. For this reason, one is justified to examine the region close to the primary fracture centre in order to visualize the inner morphology.

Material Heterogeneity and Fracture Surface Morphology

The inner morphology is best visualized when the path of the crack is influenced mainly by the heterogeneity of the material components. This is the case with the system of a soft matrix and hard particles (Fig.4).

A hard matrix gives the clearest picture of supermolecular structure of multicomponent systems when the interfacial adhesion is low. The crack path then follows the phase boundaries, particles are usually nondeformed and are peeled out (Fig.5). An equal number of particles and holes remaining after the peeled-out particles is characteristic for such a system. When the interfacial adhesion

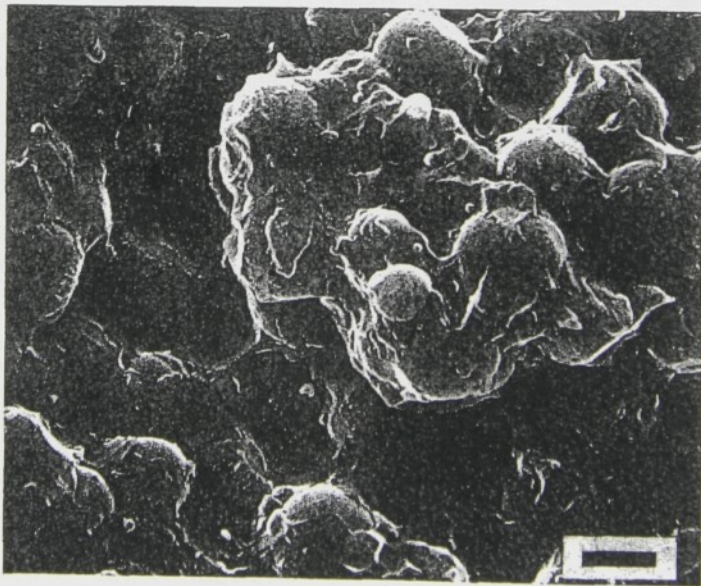


Fig.4. Fracture surface of the system with a soft matrix and hard particles. Epoxy resin modified by rubber; SEM. Bar scale 10 μ m.

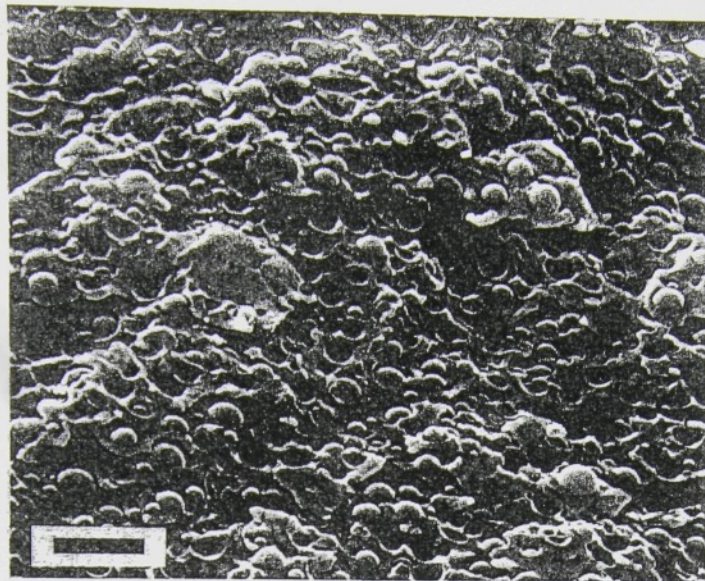
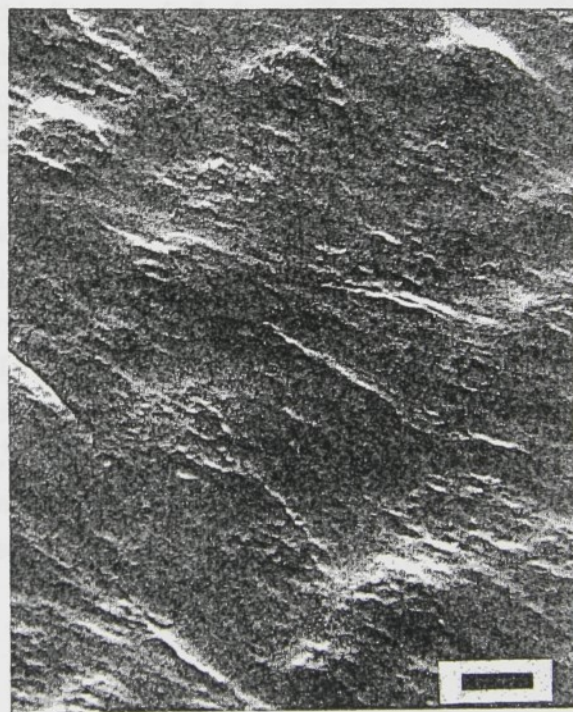


Fig.5. Fracture surface of a system with low interfacial adhesion between a hard matrix and soft particles. Epoxy resin modified by rubber; SEM. Bar scale 5 μm .



a



b

Fig.6. Fracture surface of a system with high interfacial adhesion. Epoxy resin modified by rubber; SEM. Bar scale 10 μm (a) and 1 μm (b).

higher, the two phases are outlined less clearly. The crack path does not follow the phase boundaries; the arrangement of particles within the matrix is reflected only in a different character of the fracture surface of the matrix and included particle areas (Fig.6).

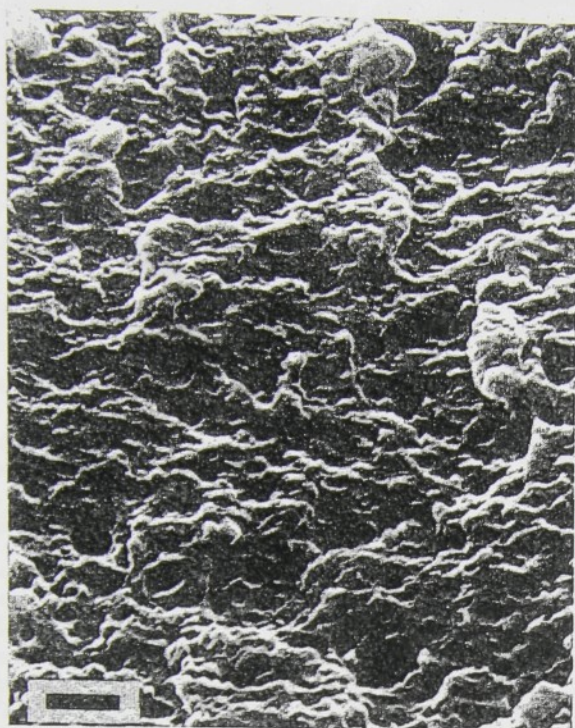
Interference of Structure and Deformation Process

With respect to the material properties, the most favourable polymer systems are such where the interfacial adhesion is as high as possible. A morphological evaluation of the supermolecular structure from fracture surfaces is the least suitable in this case. The crack path is very much influenced by the material structure: its composition is adjusted so that the spreading crack is stopped, e.g., by rubber particles or so that preferential crazing takes place (ABS polymers, high-impact polymers). The fracture crack "chooses" its path through the material, and hence the quantitative analysis of the supermolecular structure from fracture surfaces is very unreliable or even quite impossible (Fig.7). In such case it is necessary to estimate the supermolecular structure in another independent way (e.g., from ultrathin section); fracturing of a supercooled material does not yield good results under given conditions.

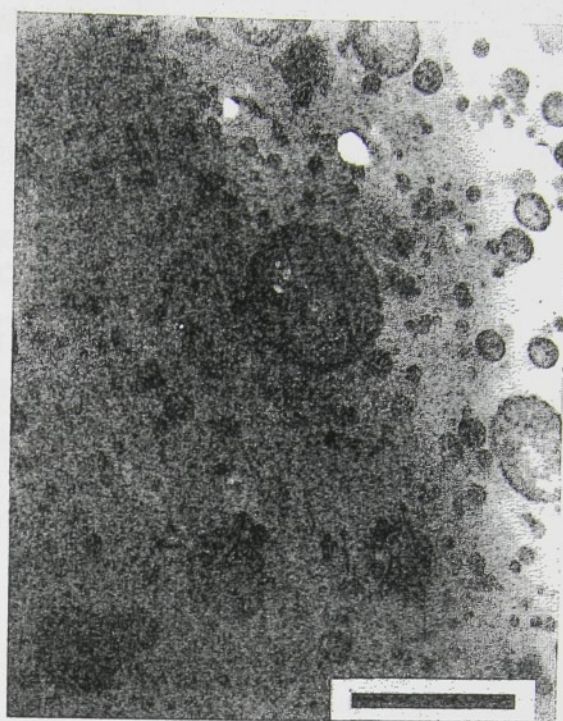
Another advantage of the investigation of the fracture surface morphology is making visible such formations (structures) which reduce the strength characteristics despite their negligible concentration in the material. These formations become the weak points in which the material breaks preferentially; they are found in secondary fracture centres (Fig.8).

Conclusions

In order to interpret the fracture surface morphology adequately, it is necessary to separate the influence of the structure from that of deformation processes. A clear two-phase structure suggests weak interfacial adhesion. High interfacial adhesion usually allows us to investigate only the mechanism of fracturing

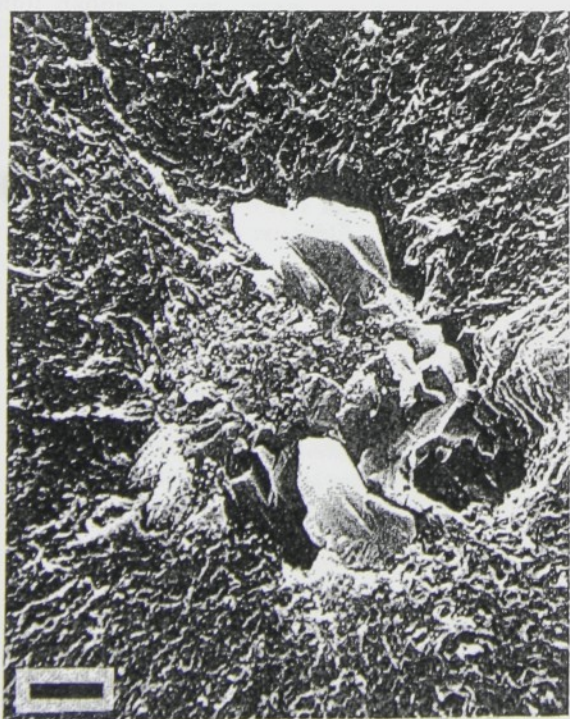


a

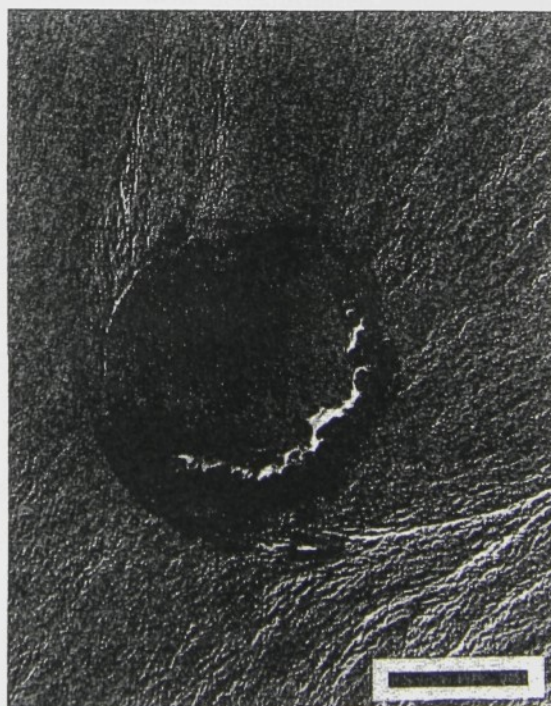


b

Fig.7. Comparison between the fracture surface morphology (a) and the inner morphology (b) of ABS polymers. Sample Novodur PZT; SEM (a) and TEM of ultrathin sections of the sample stained by OsO_4 (b). Bar scale 1 μm .



a



b

Fig.8. Heterogeneous inclusions reducing the strength of the material. Inorganic crystals in ABS polymer (a), SEM of the fracture surface; bubble in a sample of poly(methyl methacrylate) (b), TEM, carbon replica of the fracture surface. Bar scale 5 μm (a) and 1 μm (b).

from fracture surfaces. Most information on the supermolecular structure can be obtained from the first steps of fracture surface formation.

References

1. Berry, J.P. 1965. J.Polym.Sci. A, 3, 2027.
2. Lednický, F., Z.Pelzbauer. 1972. J.Polym.Sci. C, 38, 375.
3. Lednický, F. 1977. J.Cryst.Growth 38, 353.
4. Haward, R.N., I.Brough. 1969. Polymer 10, 724.
5. Jacoby, G., C.Cramer. 1968. Rheol.Acta 7, 23.

20. PARK, W. S. - GRAESSLEY, W. W., J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 15, 1977, s. 71, 85.
21. BENOIT, H. aj., J. Chim. Phys., 63, 1966, s. 1507.
22. GRUBISIC, Z. - REMPP, P. - BENOIT, H., J. Polymer Sci., B, 5, 1967, s. 753.
23. DAWKINS, J. V., Brit. Polymer J., 4, 1972, s. 87.
24. MANDIK, L. - CIURÁČEK, J., Sborník věd. Prací VŠCHT Pardubice, 25, 1971, s. 163.

25. SMITH, W. V., Rubber Chem. Technol., 45, 1972, s. 667.
26. HLY, D. D., Phys. Methods Macromol. Chem., 1972, s. 1.
27. GLADEN, R., G—I—T Fachs. Lab., 16, 1972, s. 1002.
28. ELLIS, R. A., Pigm. Res. Technol., 1973, č. 3, s. 5.
29. ELLIS, R. A., Pigm. Res. Technol., 1973, č. 4, s. 5.
30. ELLIS, R. A., Paint Manuf., 1975, č. 9, s. 17.
31. MANDIK, L., Proge.org. Coatings, 5, 1977, s. 131.

MOŽNOSTI ZVIDITELNĚNÍ NADMOLEKULÁRNÍCH STRUKTUR POLYMERŮ MIKROSKOPICKÝMI METODAMI

FRANTIŠEK LEDNICKÝ (Ústav makromolekulární chemie Československé akademie věd, Praha)
(Referát na konferenci Makrotest 1978, Pardubice)

Práce pojednává o možnostech a preparačních technikách pro zviditelnění polymerních struktur světelnou mikroskopií, rastrovací a prozařovací elektronovou mikroskopií. Různorodost preparačních technik umožňuje strukturní hodnocení materiálů nejrůznějších konzistencí a vlastností. Mikroskopické metody jsou vhodné i jako testovací metody, neboť v rozdílech struktury polymerů lze často hledat příčiny jejich rozdílných vlastností.

Úvod

Souvislosti mezi vlastnostmi polymerů a jejich nadmolekulární strukturou je v poslední době přikládán stále větší význam. Svědčí o tom také rostoucí počet publikací s mikrofotografiemi struktury sledovaných materiálů. Pomůžeme-li případy, kdy fotografie má hlavně zvýšit atraktivnost, lze najít řadu prací, kdy úsilí vynaložené na získání obrazu o struktuře by mohlo být využito k získání dalších závazných informací.

Nedostatek vlastních zkušeností s mikroskopickými metodami vede obvykle k přeceňování nebo naopak podceňování jejich možností. Protože použití mikroskopických metod se neustále rozšiřuje, považujeme za užitečné v tomto příspěvku upozornit na základní možnosti řešení morfologických úloh zviditelnění nadmolekulární struktury polymerních materiálů. Práce nemá být návodem k mikroskopickým preparacím a není ani jejím cílem poukázat vyčerpávajícím způsobem na příslušnou odbornou literaturu. Porovnává ve stručnosti principy mikroskopických technik; hlavní část práce je věnována preparačním zvláštnostem a jejich použití při jednotlivých mikroskopických metodách; v závěru se stručně zabývá možnostmi vzniku artefaktů.

Principy mikroskopických technik

Základní funkcí mikroskopu je zvětšeně zobrazit zvolený objekt, aby se zviditelnily okem nerozeznatelné detaily. Rozhodujícím parametrem každého mikroskopu je rozlišovací schopnost, jež vyjadřuje nejmenší rozlišitelnou vzdálenost detailů objektu. Světelným mikroskopem dosáhneme rozlišení kolem 0,2 μm , rastrovacím elektronovým mikroskopem obvykle až do 10 nm, prozařovacím elektronovým mikroskopem i lepšího než 1 nm.

Kromě rozlišovací schopnosti přihlížíme při rozhodování o použití mikroskopu k zviditelnění sledovaného objektu obvykle také k dalším parametřům — jako jsou hloubka ostroty zobrazení, způsob pozorování, typ a příprava vzorků, možnosti zpracování obrazu atd. [1, 2]. Odlišnosti a technické parametry [2] jednotlivých mikroskopických metod ukazují na to, že jejich možnosti jsou spíše komplementární než konkurenční.

Ve světelném i prozařovacím elektronovém mikroskopu vzniká zobrazení stejným principem [1]

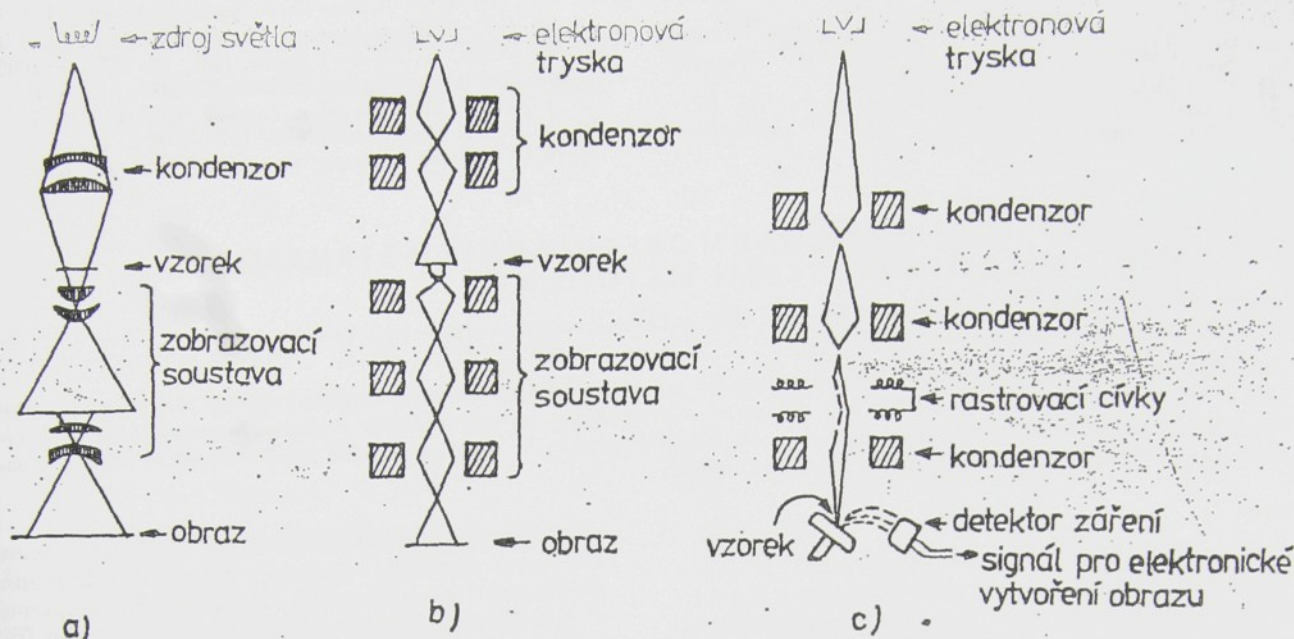
(obr. 1 a, b): použité zařízení upravené osvětlovacím systémem osvětluje preparát, záření difraktované preparátem se zpracovává zobrazovací soustavou a výsledkem je skutečný obraz na matnici nebo filmu (světelný mikroskop) či na fluorescenčním stínítku nebo fotografické desce (prozařovací elektronový mikroskop). Obraz v rastrovacím elektronovém mikroskopu však vzniká zcela jiným mechanismem (obr. 1c): elektronovou optikou rastrovacího mikroskopu se elektronový paprsek koncentruje do velmi tenkého svazku a pohybuje se po vložení preparátu. Signál vzniklý interakcí elektronového svazku se vzorkem (sekundární elektrony, odražené elektrony, fotony aj.) se detektuje vhodným detektorem a po elektronickém zpracování se zobrazí na televizní obrazovce jako světlý bod, jehož intenzita je úměrná intenzitě detektovaného signálu. Synchronizací pohybu elektronového svazku po preparátu a odpovídajícího bodu na televizní obrazovce obraz, jehož zvětšení se dá měnit změnou velikosti ozářené oblasti.

Zvláštnosti preparace

Preparační mikroskopické techniky mají své zvláštnosti podle odlišných vlastností a charakteru struktury studovaných materiálů [3]. Polymerní materiály, tvořící samostatnou kategorii, se svým chováním liší jak od klasických nízkomolekulárních pevných látek, tak i od látek biologických (typických velkým obsahem vody), i když s každou z těchto skupin mají určité fyzikální charakteristiky společné. Mikroskopické preparační techniky pro polymerní materiály samozřejmě vycházejí z obecných preparačních zásad [3], ve speciálních případech však často přejímají metody obvyklé při studiu biologických vzorků u polymerů měkkých při pokojové teplotě nebo metody obvyklé pro nízkomolekulární pevné látky u polymerů, které jsou při pokojové teplotě tuhé.

Světelná mikroskopie

Z hlediska techniky světelné mikroskopie můžeme všechny druhy pozorování rozdělit do dvou základních kategorií: pozorování ve světle odraženém od vzorku (a pozorování ve světle odraženém od vzorku a pozorování ve světle prošlém vzorkem. V prvním případě jsou viditelné oblasti, jež se liší intenzitou



Obr. 1 — Principy vytváření obrazu v mikroskopech (podle [2])
a — světelný mikroskop; b — prozařovací elektronový mikroskop; c — rastrovací elektronový mikroskop

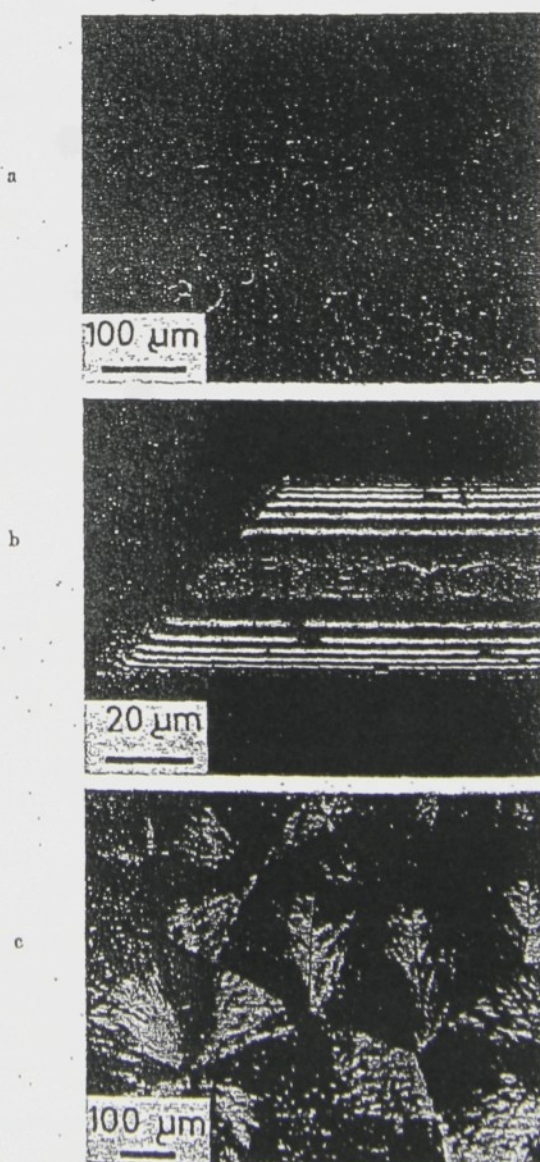
odraženého světla. Světlo se odráží pouze na rozhraních prostředí o různých indexech lomu a tato rozhraní se tedy zviditelňují. Nejvýraznější rozhraní indexů lomu tvoří obvykle povrch vzorku. U průhledných materiálů — což je často případ homogenních polymerů — se mohou zviditelňovat i rozhraní uvnitř vzorku.

Prozařovacími technikami (pozorování v procházejícím světle) se zviditelňují místa preparátu a rozdílnými indexy lomu nebo s různou absorpcí světla. U vícenoskových systémů s dostatečným rozdílem optického charakteru obou složek vzniká obraz s dobrým kontrastem při pozorování ve světlém poli (obr. 2 a). Rozdíly indexů lomu v anizotropních krystalických polymerech se snadno zviditelňují polarizovaným světlem (obr. 2 b, c). Při malých rozdílech optické tloušťky strukturních elementů preparátu jsou vhodné speciální metody [1] (např. fázový kontrast, temné pole).

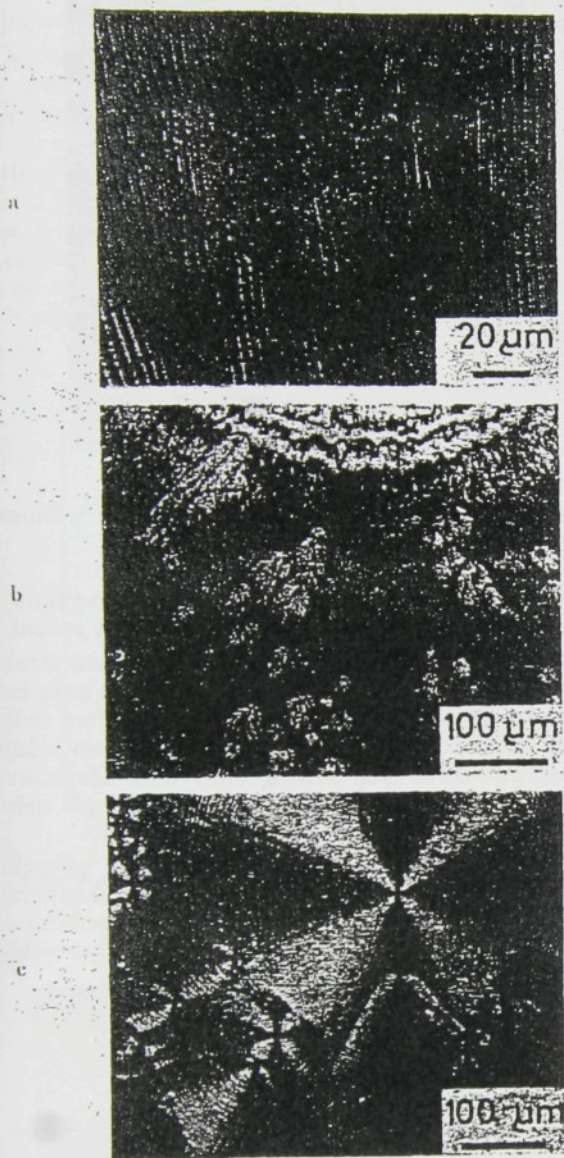
Tenké preparáty (filmy, vlákna, drobné částice) je možno bez větších obtíží pozorovat přímo. Struktura povrchu objemných vzorků (bloky, desky) bývá do značné míry ovlivněna způsobem přípravy vzorku; je obvykle replikou formy, v níž vzorek vznikl. Nejjednodušším způsobem odhalení vnitřní struktury bývá příprava lomové plochy vzorku. Tento způsob se může uplatnit u křehkých vzorků, nejlépe několikasložkových, avšak i zde se často objeví struktury, jež jsou výsledkem deformačních procesů při samotném procesu lomu (obr. 3 a). K deformačním procesům dochází i při lámání za teplot kapalného dusíku [4]. Lomové struktury (obr. 3 b) je bezpodmínečně nutno správně interpretovat.

Obr. 2 — Světelná mikroskopie v procházejícím světle, neupravené vzorky

a — rozložení kuliček silikagelu ve filmu polymethylmetakrylátu (nepolarizované bílé světlo); b — orientované polymerní vlákno ($\lambda = 551$ nm, polarizované světlo); c — sférolity polyetylénoxidu, tenký řez (polarizované bílé světlo)



aby nedocházelo k omylům záměnou za elementy struktury [5] (obr. 3 b, c; srov. [6, 7]).



Obr. 3 — Vyhodnocení struktury materiálu z lomových ploch

(a, b — lomové plochy v odraženém světle, c — plošné sférolity polyetylénoxidu v prošlém světle, zkřížené nikoly)
a — polykarbonát krystalovaný 6 dnů při 190 °C, tmavé kruhy zobrazují sférolity, čáry napříč snímkem vznikly nerovnoměrným postupem lomové fronty; b — polymetylmetakrylát, útvary připomínající kuželosečky jsou hranicemi styku sousedních sekundárních lomových front; c — polyetylénoxid krystalovaný mezi skly při pokojové teplotě, útvary připomínající kuželosečky jsou hranicemi srůstu sousedních sférolitů.

Příprava tenkých řezů pro odhalení vnitřní morfologie umožňuje sledování řezných ploch. Pozorováním tenkých řezů (obr. 2 c), příp. jejich sérií je možné zmapovat rozložení strukturních elementů v objemu vzorku.

Kromě topografických studií nabízí světelná mikroskopie možnost fyzikálních studií polymerních materiálů v mikroměřítku. Je možno získat informace o krystalickém charakteru vzorku, stanovit index lomu mikroskopických částic a dvojlom [1], kvantitativně vyhodnotit mikrodeformaci [8]. Při změnách teploty nebo prostředí lze sledovat kinetické procesy.

Prozařovací elektronová mikroskopie

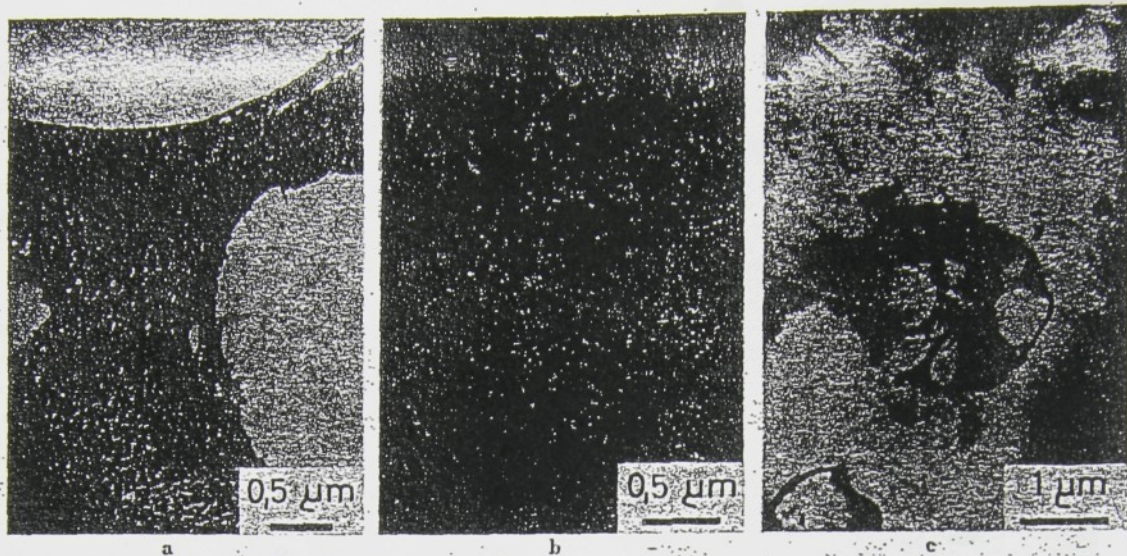
Hlavním požadavkem na preparáty pro prozařovací elektronovou mikroskopii je dostatečná prostupnost pro elektrony. Prostupnost závisí na použitém urychlovacím napětí: u klasických prozařovacích elektronových mikroskopů s urychlovacím napětím kolem 100 kV je nutné dodržet tloušťku polymerních preparátů pod 1 μm, u vysokonapěťových prozařovacích elektronových mikroskopů (urychlovací napětí kolem 1 MV a vyšší) může tloušťka preparátu dosahovat jednotek μm. Tlustý preparát zhoršuje rozlišovací schopnost přibližně až na desetinu své tloušťky [9]. Malé objekty, jejichž rozměry dovolují přímé prohlížení, jsou experimentálně poměrně nenáročné. Vzorky větších rozměrů je třeba vhodně připravit.

Morfologii povrchu studovaného vzorku sledujeme z otisků (replik) povrchu neupraveného vzorku. Morfologii vnitřku vzorku sledujeme z tenkých vrstev materiálu samotného (ultratenké filmy, ultratenké řezy) nebo z otisků upravených povrchů vzorku vzniklých rozlomením, rozřiznutím vzorku apod. Příprava ultratenkých polymerních filmů je buď velmi komplikovaná a nevystihuje vlastnosti objemného vzorku (krystalické polymery, několikasočkové systémy), nebo filmy mají homogenní strukturu a používá se jich jako nosných filmů pro menší mikroskopické preparáty. Studium ultratenkých filmů je proto omezeno na nečetné speciální případy (iontový lept ultratenkých filmů — obr. 4 a, ultratenké řezy odhalují strukturu materiálu přímo, pokud se elementy této struktury dostatečně liší prostupností pro elektronový svazek (obr. 4 b). Jestliže tomu tak není, je třeba některou ze složek kontrastovat látkou obsahující těžké atomy (obr. 4 c).

Lomové plochy dávají artefaktní výsledky i na úrovni rozlišení prozařovacího elektronového mikroskopu. Morfologie lomové plochy připomíná strukturu orientovanou ve směru šíření lomového procesu. Odlišení strukturních elementů od lomových útvarů bývá snadné u kombinovaných systémů, neboť složky se obvykle výrazně liší mechanickým chováním; často se zde však setkáváme s obtížemi při preparaci (oddělování otisků od značně nerovných povrchů) i při interpretaci (ovlivnění cesty lomové trhliny).

Vnitřní strukturu polymerních nehomogenních materiálů lze odhalit leptacími metodami. Leptáním ve vhodném chemickém médiu nebo v plazmě vysokofrekvenčního výboje (iontový lept) se přednostně odbourávají méně odolné složky a postupně se odstraní povrchová vrstva vzorku. Podmínky leptání volíme tak, aby se odstranila nežádoucí vrstva: povrch vzorku (ovlivněný nejčastěji formou při přípravě), vrstva deformovaná řezáním nebo lomem materiálu [10].

Chemický lept má specifický účinek podle leptaného polymeru a užitého média. Iontový lept je mnohem uniformnější, jeho mechanismus však dosud není jednoznačně objasněn. Předpokládá se, že na leptacím procesu se účastní celý komplex vlastností, zahrnující jak chemické reakce vzorku s obklopujícím prostředím, tak i fyzikální charakteristiky vzorku. K zvýraznění nehomogenity struktury polymeru se využívá toho, že rychlosti leptání různých oblastí vzorku se liší [11]. Výrazné rozdíly ve



Obr. 4 — Prozařovací elektronová mikroskopie ultratenkých vrstev materiálu

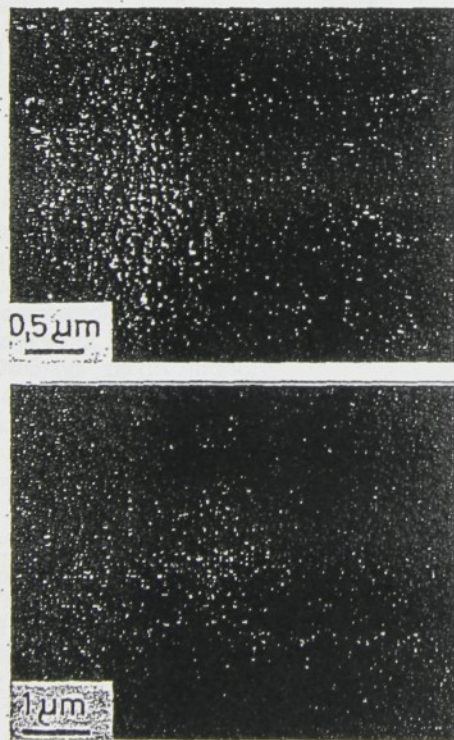
a — iontový lept ultratenkého filmu ataktického polystyrénu; b — ultratenký řez polymerním sorbentem po zalití v Durcupanu; c — ultratenký řez houževnatým polystyrénem, kontrastovaný OsO_4 po kryoultramikrotomii

vlastnostech jednotlivých složek vzorku umožňují jednoznačnou interpretaci (např. přítomnost anorganických částic ve vzorku (obr. 5 a); výhodné jsou aplikace pro pigmentované nátěrové filmy), zatímco nevýrazné rozdíly ve struktuře sledovaného mate-

(obsahujících nízkomolekulární příměsi) vyžaduje speciální metody: fixaci, kryotechniku nebo sušení.

Lze-li bez vážnějšího nebezpečí deformace struktury vzorek nějak fixovat, bývá to obvykle nejméně pracný postup. Příkladem může být vyztužení měkkých latexů (obr. 6 a) bromací, které se osvědčuje u polybutadiénových latexů (obr. 6 b). Objemové záněny při fixaci je však třeba vzít v úvahu při určování velikosti částic.

Kryotechnika umožňuje pozorování povrchu zmrazených vzorků (obvykle kapalným dusíkem), příp. po jejich lomu nebo seříznutí či i sublimaci nabitelné nízkomolekulární látky (vody) z povrchu

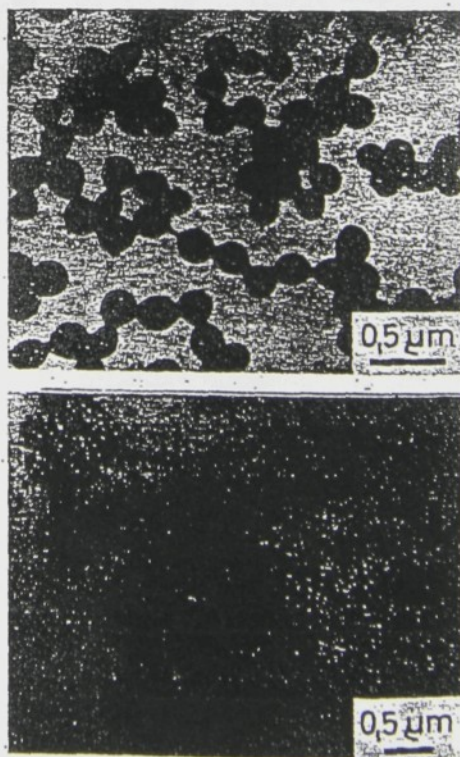


Obr. 5 — Použití iontového leptu (prozařovací elektronová mikroskopie)

a — iontový lept polyvinylformalu obsahujícího nízkomolekulární krystalické příměsi, stínovaná uhlíková replika povrchu; b — iontový lept povrchu ataktického polymethylmetakrylátu, stínovaná uhlíková replika

riálu mohou být zdrojem pochybností při objasnění pozorovaných struktur [11] (obr. 5 b).

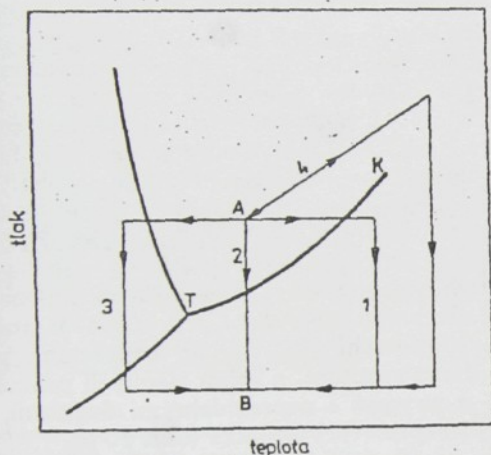
Častý úkol stanovit morfologii měkkých vzorků (kaučuky, plněné polymery s nízkou teplotou skelného přechodu) nebo vzorků nestabilních ve vakuu



Obr. 6 — Prozařovací elektronová mikroskopie polybutadiénových latexů
a — nestabilizovaný měkký latex; b — latex vyztužený bromací

vé vrstvy. Kryoultramikrotomie (ultramikrotomie při nízkých teplotách) se dá s výhodou použít u polymerních materiálů měkkých při pokojové teplotě, zejména u kaučuků (obr. 4 c).

Nízkomolekulární vrstvy se z nabotnalých vzorků odstraní sušením [3], jež záleží v převedení kapalného skupenství nabotnalé nízkomolekulární látky do skupenství plynného (obr. 7). Povrchové napětí na rozhraní kapalina — plyn, jež při přímém sušení (obr. 7, křivky 1 a 2) deformuje strukturu (obr. 8 a), se snižuje výměnou rozpouštědla (přebotnění do kapaliny s nízkým povrchovým napětím), nebo se eliminuje mrazovým sušením (obr. 7, křivka 3) či přechodem kolem kritického bodu (obr. 7, křivka 4). Výsledky získané metodou přechodu kolem



Obr. 7 — Zobrazení nabotnalých polymerních materiálů — fázový diagram a možné způsoby sušení podle [3]



Obr. 8 — Zobrazení nabotnalých polymerních materiálů: a — materiál sušený za pokojových podmínek (rastrovací elektronová mikroskopie); b — tentýž materiál sušený využitím kritického bodu (rastrovací elektronová mikroskopie)

kritického bodu jednoznačně tento způsob polymerních materiálů doporučují (obr. 8 b).

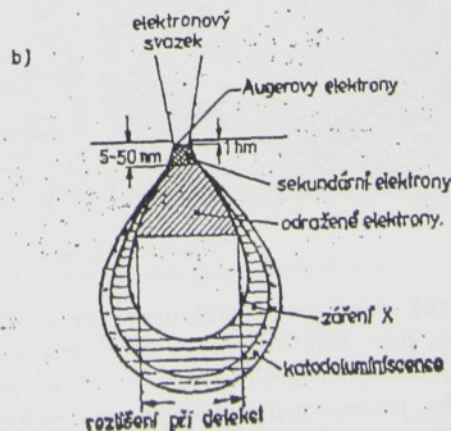
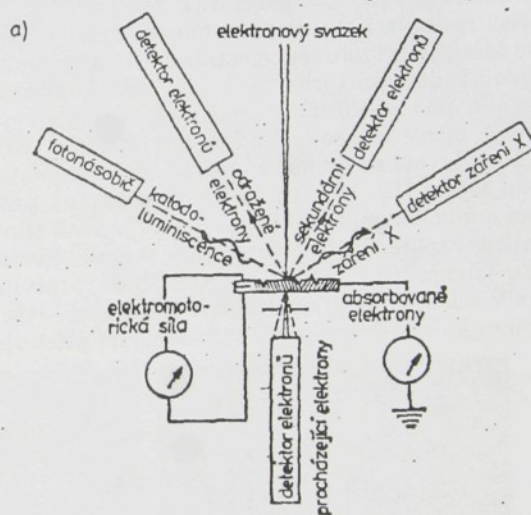
Prozařovací elektronová mikroskopie je v současné době nenahraditelná především při zobrazování při velkých zvětšeních, tedy při velkých požadovaných rozlišeních. V současné době zaručují špičkové prozařovací elektronové mikroskopy rozlišovací schopnost řádově v desetinách nm (např. firma JEOL zaručuje pro mikroskop JEM 100 CX mřížkovou rozlišovací schopnost 0,14 nm). S ohledem na možnosti tak dobrého rozlišení je jediným limitujícím faktorem preparační technika.

Snadné možnosti získání elektronově difrakčního obrazu se v mikroskopii polymerů nevyužívá tak často jako při studiu kovů nebo anorganických látek. Totéž platí také pro některé adaptéry, umožňující kinetické studie při mikroskopování (deformační a temperační zařízení, goniometry aj.).

Rastrovací elektronová mikroskopie

Praktické možnosti rastrovacího elektronového mikroskopu můžeme posuzovat podle těchto kritérií:

1. Způsob pozorování a registrace signálu volíme podle požadované informace a materiálu (obr. 9 a). Při zobrazování v sekundárních elektronech je kontrast obrazu určen různou orientací jednotlivých úse-



Obr. 9 — Metoda rastrovací elektronové mikroskopie: a — efekty vzniklé interakcí elektronového paprsku se vzorkem (podle [13]); b — rozlišení elektronového svazku ve vzorku (podle [1])

ků povrchu vzorku vzhledem k primárnímu paprsku; obraz tedy reprezentuje geometrii povrchu. Materiálový kontrast (kontrast způsobený různým chemickým složením zobrazovaného povrchu) je poměrně nevýrazný i u nepolymerních vzorků [12] a u polymerních materiálů je zanedbatelný. I použití dalších mechanismů k vyvolání kontrastu obrazu (napěťový, magnetický kontrast) je u polymerů prakticky nemožné.

Při zobrazení v odražených elektronech je kontrast obrazu určen dvěma rovnocennými složkami: topografickou, která však má charakter jednostranného osvětlení, a materiálovou, která závisí na průměrném atomovém čísle látky tvořící povrch. S přihlédnutím k nižší rozlišovací schopnosti je použití tohoto způsobu omezeno u polymerů hlavně na kombinované systémy, jež se značně liší svým složením (přítomnost těžkých atomů).

Pro některé aplikace studia polymerních materiálů je vhodná katodoluminiscence. V tomto případě se detektuje světelné záření vyvolané dopadem elektronů. Další metody detekce signálu nenalezly v polymerní vědě širšího použití (vodivostní obraz, rentgenová mikroanalýza, metoda indukované vodivosti). S chemickou analýzou malých oblastí na povrchu vzorku, která je vhodná i pro lehké prvky, je dosud málo zkušeností.

Zobrazení pomocí procházejících elektronů (prozařovací rastrovací elektronová mikroskopie) je obdobou klasické prozařovací elektronové mikroskopie. Výhodou řádkovací techniky je zvýšení kontrastu a možnost použití tlustších preparátů, hlavní nevýhodou je menší rozlišovací schopnost metody [12].

2. Rozlišovací schopnost závisí na druhu detekovaného záření [12, 13] (obr. 9 b). Je určována průměrem a intenzitou primárního svazku, je však silně ovlivněna rozšířením elektronového svazku uvnitř vzorku vlivem pružného a nepružného rozptylu. Obraz v sekundárních elektronech má rozlišovací schopnost kolem 10 nm, špičkové komerční přístroje

dosahují hodnoty nejvýše asi 5 nm; obrazem vytvořeným odraženými elektrony se dosahuje rozlišení obvykle mezi 50 až 200 nm; konečné rozlišovací schopnost katodoluminiscenčního obrazu je asi 1 μm .

3. Hloubka ostrosti obrazu je u řádkovací elektronové mikroskopie největší ze všech mikroskopických metod. Je to způsobeno malou divergencí svazku, který zůstává zaostřen po velmi dlouhé dráze [12]. Srovnáním se světelným mikroskopem je vidět, že při stejném zvětšení je hloubka ostrosti obrazu získaného řádkovací elektronovou mikroskopií více než 100krát větší proti světelné mikroskopii [13]. Přibližně platí, že hloubka ostrosti je u obrazu vytvořeného sekundárními elektrony rovna rozměru zobrazené plochy [12].

Z hlediska studovaných materiálů je pro polymery nejlepší možností použití řádkovací elektronové mikroskopie k studiu topografie povrchu vzorků. Unikátní výhodou řádkovací elektronové mikroskopie je možnost zobrazení členitých povrchů, které právě nelze zpracovat otiskovou technikou pro prozařovací elektronovou mikroskopii. Členitější povrchy naopak přispívají ke vzniku topografického kontrastu obrazu. Všestranné pokovení vzorku je vždy výhodné, není však ve všech případech nezbytně nutné. Dobrého pokovení se dosáhne u méně zvrásněných povrchů (obr. 10 a) napařením pod šikmým úhlem za rotace, u velmi členitých povrchů, případně u povrchů s nepravidelnými dutinami, je výhodnější napařovací technika (obr. 10 b).

Studium vnitřní struktury řádkovací mikroskopií je vždy nutné převést na studium povrchů. Toho lze dosáhnout některým ze způsobů zmíněných dříve: řezem, leptem, lomem. Řez materiálu se velmi osvědčil u struktur s hrubou heterogenitou (obr. 10 c). Lom materiálu (studium lomových ploch) je výhodný u kombinovaných materiálů, jejichž jednotlivé složky se značně liší v mechanickém chování.



Obr. 10 — Zobrazení rastrovacím elektronovým mikroskopem
a — hydrofilní polymerní plnivo; b — vláknitý materiál (plst); c — průřez dutou polymerní částicí

Poměrně velmi jednoduchá preparace vzorků je důvodem, proč řádkovací elektronová mikroskopie nabírá řadu topografických pozorování světelným nebo prozařovacím elektronovým mikroskopem. Při využití adaptérů je možné sledovat i některé kinetické procesy. Vyhřívací stolek umožňuje studovat chování při zvýšených teplotách, což se

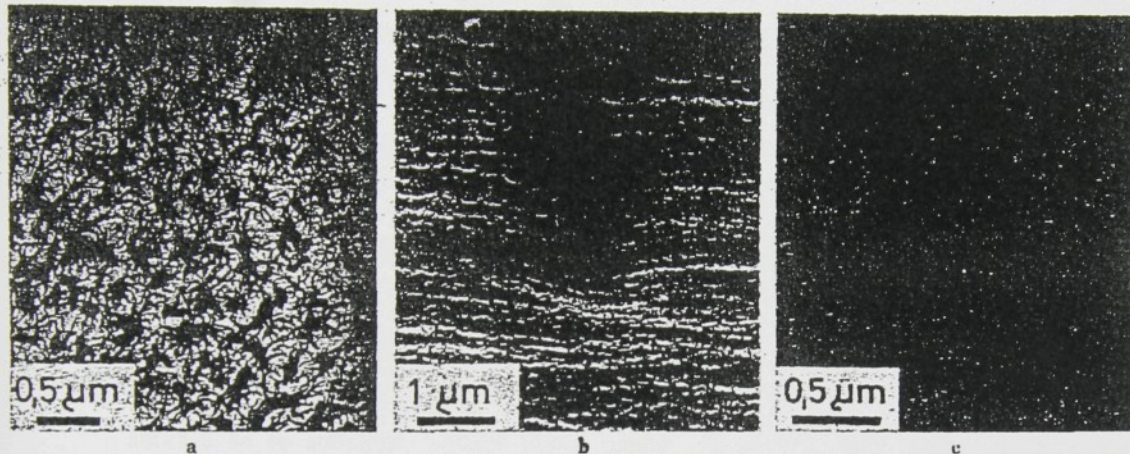
osvědčilo např. při sledování morfologie polymerních vláken a tepelně stabilních polymerů [14]. Deformační zařízení umožňuje pozorovat přímo průběh deformačního procesu, případně i šíření trhlin materiálem. Při kinetických studiích je velmi užitečné zařízení umožňující záznam obrazu (videorecorder), jež dovoluje retrospektivní pozorování sledovaného děje.

Postižení mikrostruktury objektu je typickým příkladem procesu poznávání jakožto skládání detailů z celku, vytváření mozaiky tvořené jednotlivými dílčími poznatky. Právě tak jako znalost jednoho amene mozaiky neříká téměř nic o celém obrazu, stejně tak málo vypovídá jeden snímek mikrostruktury bez znalosti řady dalších vlastností, ať už těchto vlastností rozumíme obraz při jiném zvětšení, souvislost jednotlivých elementů mikrostruktury nebo chování materiálu aj.

Bez dalších znalostí je obvykle také obtížné vy-
pučit artefakty, které vznikají buď nežádoucími pro-

cesy při preparaci vzorku (např. obr. 8 a) nebo při pozorování preparátu. Preparační postupy často obsahují řadu kroků, z nichž každý může nějak přispět ke vzniku nežádoucího pozorovaného elementu. Nejsou-li k dispozici nezávislé další poznatky, pak je nezbytné každý preparační krok prověřit, což obvykle bývá velmi pracné.

Některé artefakty lze eliminovat poměrně snadno (obr. 11 b), jiné velmi obtížně (obr. 11 c), a o některých strukturních elementech nebylo dosud rozhodnuto, zda odrážejí strukturu materiálu nebo zda jde o preparační artefakty (obr. 5 b).



Obr. 11 — Artefakty: a, c — prozařovací elektronová mikroskopie; b — řádkovací elektronová mikroskopie
— nedostatečně rozpuštěný polymer při replikaci iontově leptaného filmu; b — lomová plocha polymetylmakrylátu při 10 °C, prohlubeň vzniklá relaxací materiálu při dopadu elektronového svazku; c — povrch polymetylmakrylátu dekorovaného Au a deformovaného při 153 °C, čáry značené šipkami vznikly pravděpodobně při oddělování repliky od vzorku

Správná interpretace pozorované struktury musí být tedy konzistentní pro všechny mikroskopické metody a měla by zahrnovat i relevantní poznatky získané jinými strukturními metodami.

Děkuji RNDr. Z. Pelzbauerovi, CSc. a RNDr. V. Tyráčekovi za poskytnutí dosud nepublikovaných snímků (obr. 4 b, 8 a, b).

Literatura

1. BIRCHON, D.: Optical microscope technique. London 1961; Clark, G. L.: The encyclopedia of microscopy. New York 1961; GRAY, P.: The encyclopedia of microscopy and microtechnique. New York 1973; BARTL, P. aj. Metody elektronové mikroskopie. Praha 1964; BAKER, F. L. - PRINCEN, L. II.: Encyclopedia of polymer science and technology. Vol. 15. New York 1971.
2. HEARLE, J. W. S. - SPARROW, J. T. - CROSS, P. M.: The use of the scanning electron microscope. Oxford 1972.
3. WOLF, J.: Mikroskopická technika. Praha 1954; REIMER, L.: Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden. Berlin 1967.
4. LEDNICKÝ, F., Chem. Listy, 67, 1973, s. 1009.
5. PROSVIRIN, V. I., Mechanika Polimerov, 1968, s. 776.

6. LEDNICKÝ, F. - PELZBAUER, Z., Intern. J. polymeric Mater., 2, 1973, s. 149.
7. LEDNICKÝ, F., J. Crystal Growth, 38, 1977, s. 353.
8. PELZBAUER, Z.: Nová technika markirovky deformací na elektronno-mikroskopických objektech. In: IX. vsesojuznaja konferencija po elektronnoj mikroskopii. Tbilisi 1973, s. 71.
9. PELZBAUER, Z.: Mikroskopie a morfologie makromolekulárních látek. Praha 1971.
10. CROSSKURTH, K. P., Colloid Polymer Sci., 255, 1977, s. 120; KAMBOUR, R. P., J. Polymer Sci. A, 3, 1965, s. 1713; LEDNICKÝ, F. - PELZBAUER, Z., J. Polymer Sci. C, 38, 1972, s. 375.
11. HANSEN, R. H. aj., J. Polymer Sci., A, 3, 1965, s. 2205; PELZBAUER, Z., Plaste u. Kautschuk, 20, 1973, s. 382; BRADÁČ, M. - PELZBAUER, Z., Plaste u. Kautschuk, 23, 1976, s. 682; PELZBAUER, Z. - LEDNICKÝ, F., J. Polymer Sci., Polym. Phys. Ed., 12, 12, 1974, s. 2173; SCHULZ, E. - PELZBAUER, Z., Faserforsch. u. Textiltech., 26, 1975, s. 592.
12. GEMPERLE, A., Ces. Cas. Fyz. A, 26, 1976, s. 473.
13. GOLDSTEIN, J. I. - YAKOWITZ, H.: Practical scanning electron microscopy. New York 1975; REIMER, L. - PFEFFERKORN, G.: Raster-Elektronenmikroskopie. Berlin 1973.
14. PELZBAUER, Z.: Ispolzovanie nagrevatel'nogo stolika v skazujuščej elektronnoj mikroskopii dlja izmernenija polimerov. In: X. vsesojuznaja konferencija po elektronnoj mikroskopii. Taškent 1976, s. 30.

PRÁVY Z KONFERENCÍ

celostátní konference MAKROTEST 1978 — Pardubice

Ve dnech 28.—30. června 1978 uspořádal Výzkumný ústav syntetických pryskyřic a laků v Pardubicích spolu se závodní pobočkou ČVTS a Domem

techniky v Pardubicích již 5. celostátní konferenci MAKROTEST 1978. Toto pravidelné setkání pracovníků z mnoha vědeckých, výzkumných, vývojo-



plasty a kaučuk

ROČNÍK 26/1989

ŘÍJEN

10

MOZNOSTI ZVIDITELNĚNÍ STRUKTURY KOMPOZITŮ

FRANTIŠEK LEDNICKÝ (Ústav makromolekulární chemie, ČSAV, Praha), JAROSLAV KUČERA (VÚ makromolekulární chemie, Brno)

(Redakci došlo: 26. 1. 1989; lektor: doc. Ing. František Rybníkář, CSc.)

(Předneseno na Konferenci o kompozitech v Gottwaldově 23. 2. 1988)

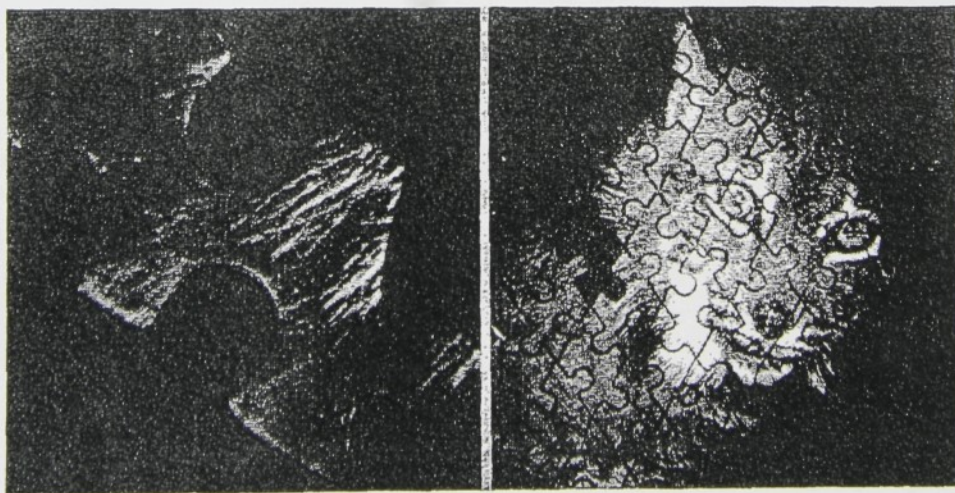
V příspěvku se pojednává o možnostech charakterizace morfologie kompozitů. Těžiště diskutované problematiky a uváděných příkladů spadá do oblasti hodnocení pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Článek napomáhá orientovat se ve struktuře vzorků zobrazených na mikroskopických snímcích.

Pracovníci, kteří se s hodnocením nadmolekulární struktury kompozitů setkávají pouze okrajově, vyjadřují názor, že se nedokáží orientovat ve struktuře vzorku zobrazeného na snímku. Stejný názor však musí zastávat morfolog, setkává-li se se snímkem objektu dosud neznámého. Při posuzování struktury totiž kromě mikroskopického snímku samotného vycházíme z řady dalších informací, týkajících se například preparačních podmínek nebo údajů o struktuře podobných či příbuzných vzorků a materiálů. Detailní (zvětšený) obraz struktury objektu (obr. 1) nemusí poskytovat a často neposkytuje informaci o objektu jako celku, přestože tato detailní struktura je zcela reprezentativní a při výběru místa snímku nejpravděpodobnější. Detailní snímkování celého objektu není prakticky možné (při zvětšení 10 000 potřebujeme k záznamu obrazu o rozměrech 1 mm×1 mm

celkem 10 000 snímků formátu 10 cm×10 cm) a u obvyklých typů materiálů ani nepřináší nové informace.

Pro posouzení struktury objektu (při libovolném zvětšení) má rozhodující důležitost výběr záběru, tedy volba místa snímkování, které musí být reprezentativní pro zvolené zvětšení. Zde hraje hlavní roli zkušenost pracovníka, stejně jako při volbě zvětšení, příp. série snímků. Kromě obvyklých technik fotografie a makrofotografie jsou pro charakterizaci morfologie kompozitů k dispozici mikroskopické techniky (tab. I).

Zvolené mikroskopické zobrazovací technice musí být přizpůsobena preparační technika, tedy způsob přípravy preparátu. Přitom je třeba brát ohled na to, který strukturní aspekt chceme zviditelnit. Zásadně by zobrazení mikrostruktury nemělo být samoučelné a nemělo by



Obr. 1 — Detailní a makroskopický obraz objektu

sloužit pouze ke zlepšení publikace snímkem, který není srovnáván nebo diskutován.

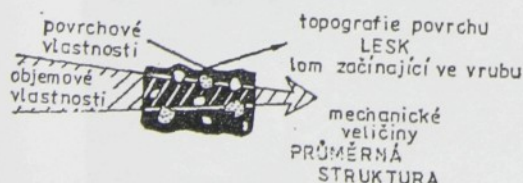
Tabulka I

Prehled mikroskopických technik

Technika	Způsob pozorování	Rozlišení
SM	R, T	0,1 μm
SEM	R	10 nm
STEM	T	5 nm
TEM	T	0,2 nm

Symbols: mikroskopie světelná — SM, rastrovací elektronová — SEM, transmisní elektronová — TEM, rastrovací transmisní elektronová — STEM; způsob pozorování R — odrazový, T — na průchod.

Volbu mikroskopické a preparační techniky [1] je tedy třeba přizpůsobit tomu, jaké informace o vzorku očekáváme. U kompozitů obvykle studujeme objemné vzorky (vlákna a tenké fólie se vyskytují jen ojediněle). Takové objemné vzorky můžeme studovat metodami, které sledují buďto povrchové, nebo objemové vlastnosti vzorku (obr. 2). Chceme-li srovnávat morfologii kompozitního vzorku s vlastnostmi, které závisejí na průměrné struktuře celého vzorku, pak je třeba tuto strukturu zviditelnit, např. vhodně zvolenou technikou přípravy lomových ploch nebo tenkých či ultratenkých řezů. Takového postupu užíváme při korelaci s většinou z hodnot mechanických charakteristik polymerů. Výjimkou může být mechanické porušování, kde pro korelaci je často třeba zviditelnit „slabá místa“, jež porušení podmiňují nebo urychlují. Vlastnosti vzorku závislé na jeho povrchu, je třeba srovnávat s povrchovou strukturou (topografií povrchu). Příkladem může být studium povrchových užitečných vlastností, jako je lesk nebo ořez, ale i pevnostní chování, které značně závisí na povrchových heterogenitách.



Obr. 2 — Informace o vzorku korelovatelné s nadmolekulární strukturou

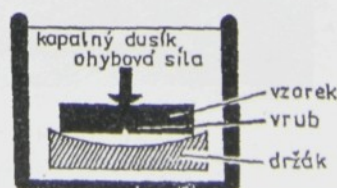
Heterogenity v kompozitních materiálech mají rozměry mezi 0,1 μm až 100 μm . Pro jejich zviditelnění je tedy zvláště vhodná SEM (srov. tab. 1). Touto odrazovou technikou se však zobrazuje povrch vzorku, proto je zviditelnění vnitřku možné pouze tak, že vhodnou preparační metodou získáme povrch, který zobrazuje elementy vnitřní struktury. Při použití SEM k odhalení struktury kompozitů máme tyto možnosti vzorků:

- povrch vzorku bez jakékoliv úpravy,
- leptaný povrch,
- řezný povrch (přip. leptaný),
- vryp,
- lomová plocha (přip. upravená).

Neupravený povrch vzorku zobrazí obvykle pouze povrch formy, ve které vzorek vznikl, nebo povrchové změny jako důsledek obrábění nebo opotřebování. Leptací techniky záleží v selektivním odstranění jedné ze složek materiálu chemickou degradací, selektivním rozpouštěním nebo fyzikálními a chemickými reakcemi při plazmatickém leptu. Řezný povrch (povrch vzniklý obvykle řezáním, obvykle po zhotovení tenkých nebo ultratenkých řezů pro mikroskopii) umožňuje nahlédnout do vnitřku vzorku odstraněním povrchové vrstvy vzorku. U kompozitů dochází často v důsledku velmi rozdílných mechanických charakteristik jednotlivých složek k deformacím v okolí tvrdých inkluzí. Výsledkem je porušená struktura, která však informuje o rozdělení zvláště tvrdších složek. Nenastávají-li tyto lokální deformace, získáme obvykle hladký řezný povrch, který je třeba dále upravit, např. leptáním. Uměle zhotovený vryp poskytuje informace hlavně o procesech při mechanickém porušení povrchové a podpovrchové vrstvy vzorku. Příprava lomových ploch bývá nejužívanějším způsobem při morfologickém studiu kompozitů, přináší však řadu úskalí při interpretaci, které vznikají jako důsledek lokálních deformací při šíření trhliny vzorkem.

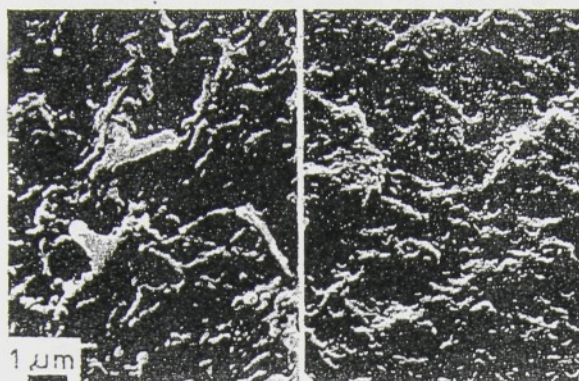
Existence lokální deformace je s lomovým procesem neoddělitelně spjata: plastická deformace materiálu byla pozorována i při lámání při teplotě kapalného dusíku [2]. Zvláště u rychlých lomů objemnějších vzorků polymerů, jež jsou špatnými vodiči tepla, se projevuje značný adiabatický ohřev [3], [4]; bylo naměřeno lokální zvýšení teploty až o několik set K [5].

Lokální deformace v blízkosti šířící se trhliny je ovlivněna mechanickými vlastnostmi materiálu. U vícesložkového systému, kde se jednotlivé složky značně liší mechanickými parametry, je toto ovlivnění natolik výrazné, že se vliv deformace a struktury na vzhled lomové plochy superponuje. Na lomové ploše pak nalézáme útvary odpovídající oběma vlivům. Pro správnou interpretaci obrazu lomové plochy a získání informací o původní struktuře vzorku máme možnosti preparačních a interpretačních postupů, při nichž struktury vzniklé deformací dokážeme buďto potlačit, nebo odlišit od elementů původní struktury.



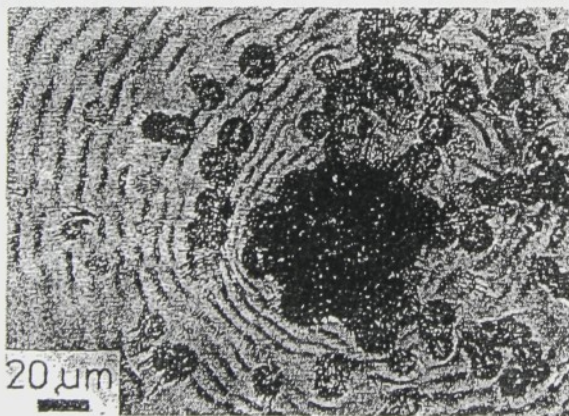
Obr. 3 — Schéma jednoduchého zařízení pro přípravu lomových ploch v kapalném dusíku

Deformace při lámání vzorku se potlačuje při křehkém lomu. Není-li materiál polymeru plastický (jako např. epoxidy), užívá se s výhodou lámání ve zmrazeném stavu, např. v kapalném dusíku (obr. 3). Deformační struktury, které vznikají lomem při pokojové teplotě (obr. 4 vlevo) jsou pak zcela potlačeny (obr. 4 vpravo).



Obr. 4 — Potlačení deformačních struktur kopolymeru ABS [vlevo] lomem v kapalném dusíku [vpravo]. SEM

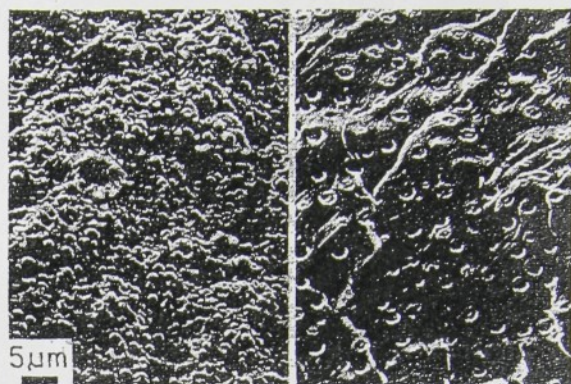
Odlišení elementů struktury od deformačních struktur může být snadné tehdy, když se typem podstatně liší, jako např. u částečně krystalického polykarbonátu (obr. 5), kde můžeme zcela zřetelně kruhové útvary přiřadit sférolitům a čárové útvary připsat nerovnoměrnému šíření lomové fronty (tento typ bývá v angl. literatuře nazýván stick-slip behaviour).



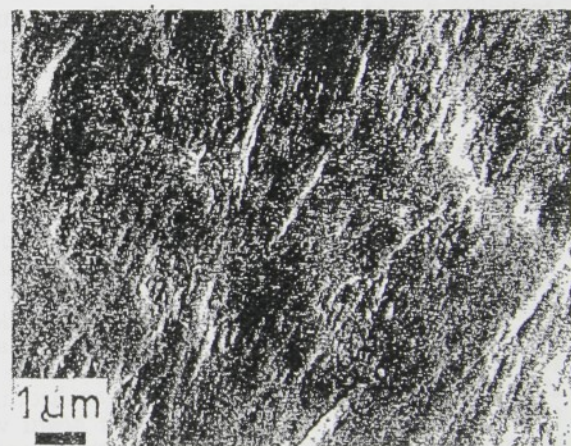
Obr. 5 — Sférolity a lomové čáry na lomové ploše částečně krystalického polykarbonátu. SM neupraveného vzorku

Obecně je možno formulovat pravidlo, že lomová plocha vhodná pro interpretaci vnitřní struktury se získá tehdy, probíhá-li lom při takových podmínkách, kdy mechanické parametry jednotlivých složek se co nejvíce liší. To je případ materiálů s tuhým pojivem a měkkými částicemi (obr. 6); je vidět, že při nízké mezifázové adhezi (obr. 6 vlevo) jsou struktury podstatně zřetelnější, než při vyšší adhezi (obr. 6 vpravo).

Podobného výsledku je možno dosáhnout u systému s měkkým pojivem a tuhými částicemi. Interpretace je obtížnější, je-li rozdíl mechanických parametrů malý, jako např. u epoxidů s kaučukovými částicemi částečně rozpuštěnými v pojivu (obr. 7).



Obr. 6 — Lomová plocha epoxidu s kapalným kaučukem: nízká [vlevo] a vyšší [vpravo] mezifázová adheze. SEM vzorku zlomeného při teplotě místnosti



Obr. 7 — Lomová plocha epoxidu s kapalným kaučukem: částice částečně rozpuštěny v pojivu. SEM vzorku zlomeného při teplotě místnosti

Dostatečný rozdíl v modulech pružnosti jednotlivých složek existuje u kompozitů. Snad nejvýraznější je v případě termoplastického pojiva s anorganickým plnivem a s elastomerní složkou. V takovém systému se ukazuje jako nejjednodušší metoda lámání v kapalném dusíku, která odhalí rozložení anorganického plniva. Elastomerní složka se při teplotě kapalného dusíku láme křehce stejně jako termoplastické pojivo, a musí být pro zviditelnění odstraněna. Netvoří-li kontinuální fázi, lze použít jejího selektivního rozpuštění a na lomové ploše jsou pak viditelné díry v místech původně zaplněných elastomerní složkou. Úskalí tohoto postupu záleží v tom, že způsob lámání musí být zvolen tak, aby se zcela vyloučilo tvoření děr při deformaci během samotného lomu; proto u preparačního postupu se selektivním rozpouštěním jedné složky není možno použít

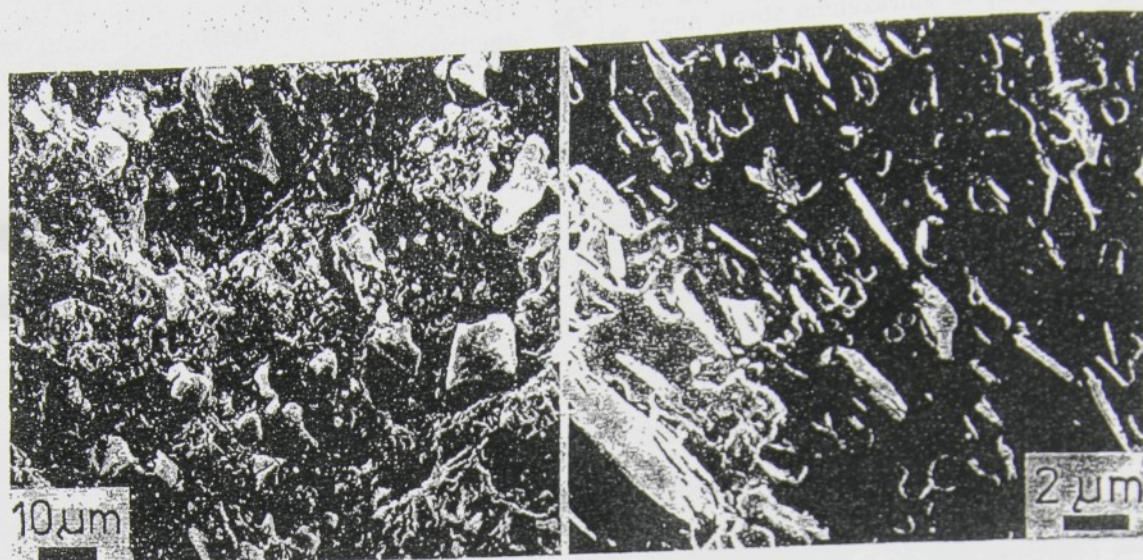
slouží
který

Te
s

Symbol
tronové
vací tr
R — oc

Voll
[1] je
mace
vykle
tenké
objem
které
vlastn
morfol
které
vzorku
např.
movýc
zů. Ta
většinc
polyme
rušová
ditelná
nebo u
ho pov
struktu
že být s
jako je
ní, kter
genitác

po
víc
objem
vlastn



Obr. 8 — Rozložení složek v ternárním kompozitu polypropylén/elastomer/plnivo, vlevo CaCO_3 , vpravo mastek.
SEM lomové plochy připravené při teplotě místnosti

techniky řezání, při které vznikají díry za tuhými částicemi, které jsou odtlačovány nožem. Úspěšná preparace však dokáže odhalit rozložení všech uvedených složek i s ohledem na uspořádání v blízkosti mezifázového rozhraní (obr. 8).

Nedostatečně propracovanou a nedocenenou technikou pro získání cenných informací o kompozitech je morfologické hodnocení povrchových vrypů. Příprava vrypu sice znamená použití značně komplikovaného způsobu deformace, poškození povrchu vzorku, lze však očekávat, že se na vzhled vrypu projeví řada faktorů důležitých pro praktické aplikace. Mezi vnější faktory můžeme počítat tvar hrotu, tlak na hrot, směr a rychlost pohybu hrotu v povrchové, příp. podpovrchové vrstvě; mezi vnitřní faktory můžeme zahrnout rozložení složek v deformované vrstvě (povrchové či podpovrchové), mezifázovou adhezi, velikost a tvar částic. Metoda se zdá být dostatečně citlivá i na nevelké strukturální rozdíly, a to i tehdy, není-li přesně dodržen režim přípravy vrypu (obr. 9). Nabízí se zde přímá korelace s užitečnými

vlastnostmi, vztahujícími se k povrchovému poškození výrobků.

Ve srovnání se širokou škálou morfologických technik používaných pro polymerní materiály jsou preparační možnosti u kompozitů dosti omezené. Na druhé straně však zde získáváme informace většinou přímo korelovatelné s vlastnostmi, převážně mechanickými. Kromě základních kvalitativních údajů o rozložení jednotlivých složek zbývá řada otázek, které je třeba řešit: nadmolekulární struktura pojiva, příp. ostatních polymerních složek, mezifázová adheze, kvantifikace morfologických výsledků, např. souvislosti s tvarem částic, stanovení kritické délky vláken, hodnocení morfologie složitých systémů jako jsou konstrukční prvky z prepregů aj. Rozvoj preparačních morfologických metod a jejich využití k intenzivnímu studiu kompozitů je tak jedním z důležitých prostředků pro výzkum a posléze i aplikaci těchto nesporně progresivních materiálů u nás.

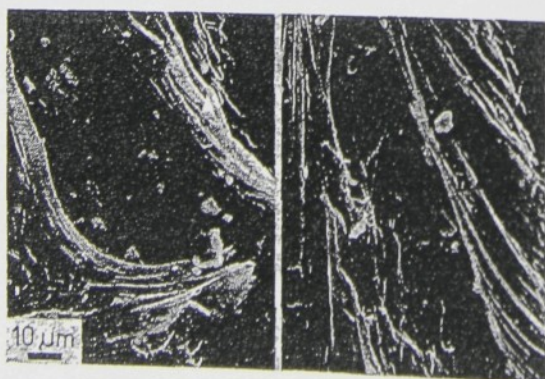
Literatura

1. LEDNICKÝ, F., *Plasty a Kaučuk*, 15, 1978, s. 273.
2. BERRY, J. P., *Polymer Sci. C*, 3, 1963, s. 91.
3. MURRAY, J. — HULL, D., *Polymer*, 10, 1969, s. 451.
4. NAWARD, R. N. — BROUGH, I., *Polymer*, 10, 1969, s. 724.
5. FOX, P. G. — FULLER, K. N. G., *Nature Phys. Sci.*, 234, 1971, s. 13.

O autorech

RNDr. FRANTIŠEK LEDNICKÝ, CSc. (1938), absolvent UJEP, Brno v r. 1961, aspirantura na MFF UK, Praha v r. 1968. Pracuje jako samostatný vědecký pracovník ÚMCH ČSAV v Praze a zabývá se fyzikou polymerů.

RNDr. JAROSLAV KUČERA, CSc. (1952), absolvent UJEP, Brno v r. 1975, aspirantura na ČVUT, Praha v r. 1983. Je vědeckým pracovníkem VÚMCH v Brně a zabývá se mechanickými vlastnostmi polymerů.



Obr. 9 — Povrchové vrypy ternárních kompozitů polypropylénu s anorganickým plnivem; malá (vlevo) a větší (vpravo) adheze plniva. SEM

Obr. 2 —

Heter
vají rozi
zviditel
tab. 1).
brazuje
vnitřku
rační m
je eleme
k odhal
možnost

290 Plas