

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Высокомолек. соед., *B14*, 886, 1972.
2. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, М. П. Данилова, Высокомолек. соед., *B16*, 201, 1974.
3. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, Ю. А. Черномордик, В. В. Коршак, Polymer Preprints, *16*, §29, 1975.
4. L. Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1971, p. 88.
5. H. Jabloner, L. C. Cessna, Polymer Preprints, *17*, 169, 1976.

УДК 541.64:539.3

## О ФОРМЕ КРИВОЙ РАСТЯЖЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ЖИДКИХ АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

А. Г. Алескеров, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

При растяжении стеклообразных полимеров в адсорбционно-активных средах их неупругая деформация осуществляется путем локализованного перехода в ориентированное состояние внутри специфических микротрешин [1]. Особенности процесса развития микротрешин в зависимости от величины приложенного напряжения, природы жидкой среды, геометрии образца, температуры и других условий были предметом многочисленных исследований [2–7]. В то же время имеется большое число работ, посвященных исследованию механических свойств полимеров в жидкостях [8–11]. Однако только в работах Брауна с сотр. [12–16] сделаны попытки связать процессы развития микротрешин с макроскопическими деформационно-прочностными свойствами полимера. Эти исследования были связаны с низкотемпературным (77° К) деформированием полимеров в окружении разного рода газообразных сред ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и др.). В данной работе сделана попытка на примере аморфного стеклообразного ПЭТФ связать механическое поведение полимера в режиме одноосного растяжения с постоянной скоростью с процессом развития в нем микротрешин под действием жидких сред при комнатной температуре.

В работе использовали промышленные неориентированные пленки аморфного ПЭТФ толщиной 30–80 мкм. Для микроскопического исследования и механических испытаний вырубали образцы в виде двухсторонних лопаток с размерами рабочей части 5·15 мм. Для нахождения зависимости числа микротрешин от величины деформации образцы ПЭТФ растягивали в специальном устройстве непосредственно в поле зрения микроскопа МИН-8 в соответствующей жидкости. Скорость растяжения составляла примерно 2 мм/мин. Более точно скорость растяжения оценить невозможно, так как деформацию образца периодически приостанавливали на 3–5 сек. для получения фотоснимков. После обработки полученных фотоснимков определяли число микротрешин на единицу длины образца в направлении оси растяжения от степени вытяжки. Кривые растяжения ПЭТФ в жидкостях получали по методике, описанной ранее [17] при скорости растяжения 1,67 мм/мин. В работе использовали реагенты марки х.ч. без дополнительной очистки. Все эксперименты были проведены при комнатной температуре.

На рис. 1 представлены результаты подсчета числа микротрешин, возникающих в ПЭТФ при его растяжении в адсорбционно-активных средах от степени вытяжки. Хорошо видно, что число микротрешин, возникающих при растяжении ПЭТФ в *n*-пропаноле (рис. 1, кривая 1), возрастает при невысоких значениях деформации, а затем, начиная примерно с 25%, перестает изменяться. Однако в случае олеиновой кислоты (рис. 1, кривая 2) количество микротрешин при растяжении в тех же условиях оказывает-

ся значительно большим, и запределивание их числа происходит при больших степенях удлинения (50–60%). Точное значение деформации, соответствующей выходу кривой 2 на прямолинейный участок, оценить весьма трудно, так как из-за большого числа микротрещин при высоких степенях растяжения они начинают сливаться и их подсчет на микрофотографиях затрудняется. Однако характер зависимости позволяет приблизительно экстраполировать ее, как это показано на рис. 1.

Интересно было попытаться связать полученные результаты с характером кривых растяжения ПЭТФ в тех же жидкостях. На рис. 2 представлены кривые растяжения ПЭТФ в *n*-пропаноле (кривая 1) и в олеиновой

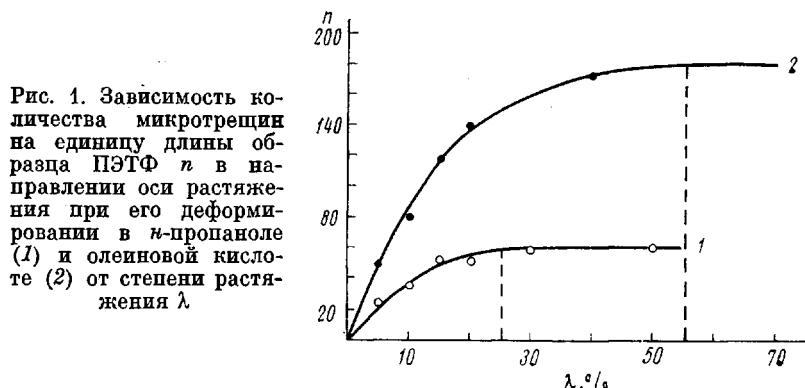


Рис. 1. Зависимость количества микротрещин на единицу длины образца ПЭТФ  $n$  в направлении оси растяжения при его деформировании в *n*-пропаноле (1) и олеиновой кислоте (2) от степени растяжения  $\lambda$ .

кислоте (кривая 2) со скоростью, близкой к скорости растяжения, использованной при получении микроскопических данных. Первое, что следует отметить, это заметное различие в величинах предела вынужденной эластичности  $\sigma_{v,0}$ . В олеиновой кислоте  $\sigma_{v,0}$  оказывается значительно больше соответствующей величины, полученной в *n*-пропаноле. Другой важной характеристикой кривых растяжения является величина деформации, при которой начинается растяжение полимера в условиях стационарного напряжения (выход на плато). Оказывается, что ее значение хорошо совпадает со значением деформации, при котором число микротрещин в ПЭТФ перестает зависеть от степени растяжения.

Полученные данные позволяют предложить следующую схему явления микрорастягивания ПЭТФ, сопровождающего его растяжение в адсорбционно-активных средах (рис. 3). При нагружении полимера в жидкой среде в области малых значений деформации (вблизи  $\sigma_{v,0}$  [18]) в них возникает определенное количество зародышевых микротрещин (рис. 3, а), которое зависит от уровня напряжения в материале. Например, при увеличении скорости растяжения полимера [19, 20] или изменении температуры деформирования [21] в жидких средах резко изменяется количество микротрещин. Этот эффект можно объяснить, если предположить, что зарождение микротрещин происходит на каком-либо концентраторе напряжения в материале. Для каждого материала характерен набор разного рода микронеоднородностей, обусловленный как свойствами самого полимера, так и условиями получения образца [22]. Очевидно, что разные микродефекты в различной степени концентрируют напряжения. При низких значениях приложенной нагрузки локализованная деформация возможна только на наиболее «опасных» дефектах, реализующих в условиях нагружения максимальные перенапряжения в материале. При увеличении нагрузки в деформацию вовлекаются все менее опасные дефекты, в связи с чем общее количество центров локализованной деформации (микротрещин) будет возрастать. Следовательно, начальное количество микротрещин зависит от уровня запасенных материалом напряжений. Чем выше

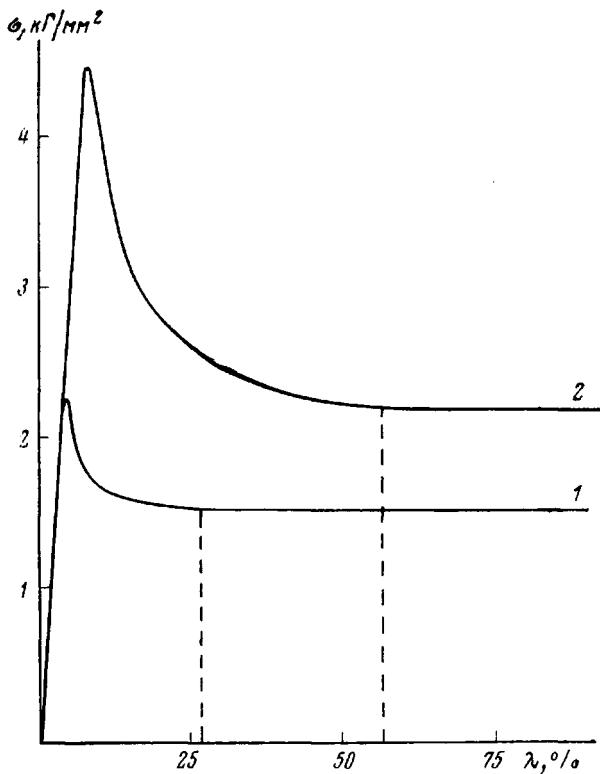


Рис. 2. Кривые растяжения ПЭТФ в *n*-пропаноле (1) и олеиновой кислоте (2)

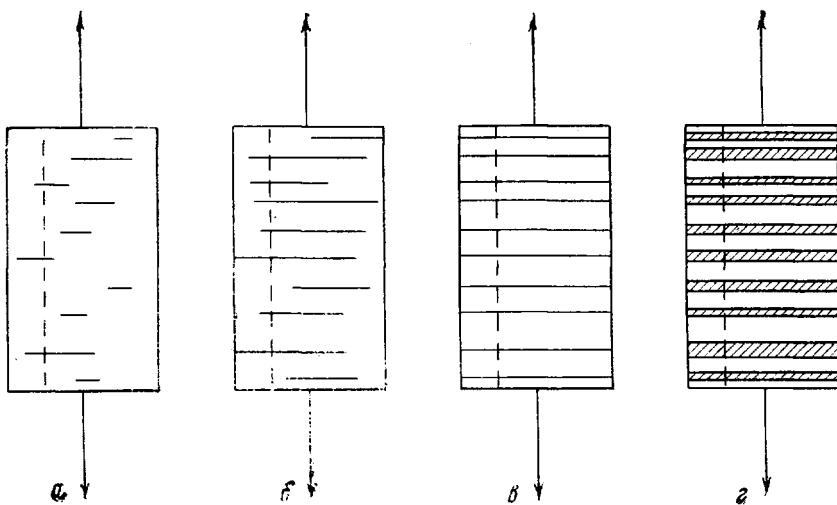


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая процесс микрорастескивания ПЭТФ при его растяжении в адсорбционно-активной среде (пояснение в тексте)

уровень приложенного напряжения, тем больше количество центров, на которых происходит локализованное развитие деформации, что мы и наблюдаем в экспериментах (рис. 1 и 2).

При дальнейшей вытяжке микротрешины распространяются перпендикулярно направлению приложенного напряжения (рис. 3, б), что при использованной методике подсчета числа микротрешин должно соответ-

вовать подъему кривых на рис. 1. Необходимо отметить, что в процессе такого поперечного роста микротрециишина их практически остается постоянной и очень малой, например для ПММА — 0,1—0,5  $\mu\text{м}$  [23, 24]. Как следует из рис. 2, на этой стадии растяжения происходит спад напряжения, обусловленный развитием локализованной неупругой деформации полимера внутри микротрециишин. Падение напряжения продолжается до тех пор, пока возникшие микротрециишины не прорастут через все поперечное сечение образца, чему соответствует выход кривой растяжения на плато. В связи с падением напряжения возникновение новых микротрециишин не происходит, поскольку в каждом материале существует определенное напряжение их инициирования в данной активной среде [18].

После прорастания микротрециишин через все сечение образца (рис. 3, *в*, *г*) дальнейшее развитие деформации происходит путем увеличения ширины микротрециишин [25]. В этом случае полимер переходит в ориентированное состояние внутри уже имеющихся микротрециишин путем их продольного роста в направлении оси растяжения.

Таким образом, на основании представленных данных можно заключить, что процесс растяжения ПЭТФ в жидких адсорбционно-активных средах разделяется на следующие стадии: 1) возникновение зародышевых микротрециишин, определяемое неоднородностью материала и уровнем запасенных напряжений и прорастание их на все поперечное сечение образца, при сохранении небольшой и постоянной ширины. Эта стадия деформации соответствует участку кривой растяжения до выхода ее на плато; 2) область развития деформации при постоянной величине напряжения, которая, видимо, в первую очередь связана с увеличением ширины микротрециишин по мере перехода полимера в фибрillизованное и ориентированное состояние внутри них.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
8 X 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. P. Kambour, *Macromolec. Revs.*, **7**, 1, 1973.
2. E. H. Andrews, L. Bevan, *Polymer*, **13**, 337, 1972.
3. I. G. Williams, G. P. Marshall, I. Graham, E. L. Zichy, *Pure Appl. Chem.*, **89**, 275, 1974.
4. B. L. Earl, R. J. Loneragan, J. H. T. Johns, M. Crook, *Polymer Engng Sci.*, **13**, 390, 1973.
5. J. R. Martin, J. F. Johnson, *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 3227, 1974.
6. O. Satoshi, I. Takayuki, *J. Soc. Mater. Sci., Japan*, **24**, 961, 1975.
7. J. W. Mat, *J. Mater. Sci.*, **11**, 303, 1976.
8. Е. А. Синевич, Р. П. Огородов, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, **212**, 1383, 1973.
9. Н. В. Перцов, Н. И. Иванова, Физико-химич. механика материалов, 1974, № 3, 56.
10. Н. В. Перцов, Я. Мухаммед, Ф. Н. Борисова, П. В. Козлов, Физико-химич. механика материалов, 1972, № 2, 37.
11. А. Н. Тынный, Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред, «Наукова думка», 1975.
12. N. Brown, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **11**, 2099, 1973.
13. N. Brown, S. Fisher, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **13**, 1315, 1975.
14. J. Imai, N. Brown, *J. Mater. Sci.*, **11**, 417, 1976.
15. N. Brown, *Phil. Mag.*, **32**, 1041, 1975.
16. J. Imai, N. Brown, *J. Polymer Phys. Ed.*, **14**, 723, 1976.
17. А. Л. Волынский, В. Д. Смирнов, Р. Н. Сточес, В. И. Герасимов, А. Г. Александров, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., **A18**, 940, 1976.
18. I. Narisawa, *J. Polymer Sci.*, **10**, A-2, 1789, 1972.
19. M. Parrish, N. Brown, *J. Macromolec. Sci.*, **B8**, 655, 1973.
20. А. Л. Волынский, В. И. Герасимов, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., **A17**, 2461, 1975.
21. A. Hiltner, I. R. Kastelic, E. Baer, *Advances Polymer Sci., Eng. Proc. Simp.*, New York — London, 1972, 335.
22. A. S. Argon, *Pure Appl. Chem.*, **43**, 247, 1975.
23. R. P. Kambour, A. S. Holik, *Polymer Preprints*, **10**, 1182, 1969.
24. P. Behan, M. Bevis, D. Hull, *Phil. Mag.*, **24**, 1267, 1971.
25. А. Л. Волынский, А. Г. Александров, Т. Е. Гроховская, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., **A18**, 2114, 1976.