

Конденсированное состояние монослоя находили из зависимости двухмерного давления  $F_s$  от площади  $S$ , занимаемой слоем. Измерение  $F_s$  производили при помощи пружинных микровесов в виде кварцевой спирали с подвешенной на ней стеклянной пластинкой [7, 8], по разности между силой втягивания пластиинки в чистую воду (бидистиллат, представлявший собой подложку) и в воду, покрытую монослоем исследуемого вещества. Оценку растяжения пружины осуществляли, используя отчетный микроскоп Мир-2 с замененным объективом на дальневидофокусный и с насадкой в виде винтового окулярного микрометра МОВ-1-15<sup>х</sup>. Цена деления шкалы микрометра составляла 0,1389 см, а барабана — 0,001 см. Постоянная упругости кварцевой пружины равнялась 0,1778 г/см или 0,0247 г/деление шкалы. Стеклянная пластиинка с оптически отполированными торцами имела ширину 1,8201 и толщину 0,0137 см.

Синтезированные на ди-Li-м-ДИГБ и на *n*-бутиллитии образцы сополимеров с введенными в них карбоксильными группами обладали практически одинаковой молекулярной массой, равной  $59 \cdot 10^3$  и  $57 \cdot 10^3$  соответственно. Измерение молекулярной массы проводили усовершенствованным осмотическим методом [9] при  $28^\circ$  в динамических условиях.

Для образования монослоев использовали растворы сополимеров в бензоле, концентрация которых лежала в пределах от 0,0006 г/100 мл до 0,0017 г/100 мл. Раствор наносили на поверхность воды каплями из откалиброванного заранее шприца емкостью в 1 мл, снабженного длинной иглой. Количество вещества, образующего пленку, определяли из объема раствора, нанесенного на подложку, измеряемого по делениям шкалы шприца.

Опыты по изучению зависимости двухмерного давления от площади проводили при  $17,5^\circ$ . Скорость перемещения стеклянного запарафинированного барьера при сжатии монослоя равнялась в среднем 2 см/мин.

Институт нефтехимического  
синтеза им. А. В. Топчева  
АН СССР

Поступила в редакцию  
25 V 1977

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Муравьева, Е. А. Мушина, Р. М. Насирова, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., **B19**, 796, 1976.
2. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 164.
3. A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit, Makromolek. Chem., **175**, 1659, 1974.
4. Н. К. Адам. Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, 1947, стр. 44, 75.
5. H. Zocher, F. Stiebel, Z. phys., Chem., **A147**, 401, 1930.
6. N. K. Adam, Trans. Faraday Soc., **29**, 90, 1933.
7. А. А. Трапезников, Докл. АН СССР, **30**, 319, 1941; Ж. физ. химии, **19**, 228, 1945.
8. А. А. Трапезников, В. А. Огарев, Коллоидн. ж., **24**, 97, 1962.
9. И. М. Кошелева, М. М. Кусаков, Высокомолек. соед., **8**, 656, 1966; **A10**, 2801, 1969.

УДК 541.64 : 539.3

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХАРАКТЕР ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ПЛЕНОК ПРИ РАСТЯЖЕНИИ В АДСОРБИОННО-АКТИВНЫХ ЖИДКИХ СРЕДАХ

Иванова В. Б., Козлов П. В., Коростылев Б. Н.

Известно, что жидкие среды могут оказывать существенное влияние на механические свойства твердых тел, в том числе и полимеров [1]. В условиях физико-химического взаимодействия твердого тела и среды характер изменения механических свойств твердого тела зависит от сложной совокупности различных факторов, включая взаимодействие твердого тела и среды на границе их раздела и используемый температурно-скоростной режим деформирования.

Исследования, проведенные на металлах [2] и на некоторых органических [3] и неорганических кристаллах [4], показали, что весьма сильное и многообразное влияние на механические свойства твердых тел в при-

существии жидкой среды оказывает температура, при которой производится деформирование. Однако влияние температуры на характер и интенсивность действия жидкой среды на полимерные материалы изучено еще недостаточно. На примере деформирования пленок из ПЭТФ в среде низших предельных алифатических спиртов было показано, что активное воздействие среды обнаруживается в пределах температурной области от  $-60^{\circ}$  до комнатной температуры [5].

В данной работе изучали изменения механических свойств пленок ПЭТФ при их одноосной вытяжке в среде этилового спирта в интервале температур от  $-70^{\circ}$  до температуры, близкой к температуре стеклования  $T_c$  ПЭТФ ( $\sim 70^{\circ}$ ).

В работе использовали промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 120 мкм. Образцы для испытаний вырезали в виде полосок размером 10 × 100 мм (длина рабочей части 50 мм). Особенности поведения ПЭТФ при растяжении в среде этанола изучали по сравнению с водной средой, не активной по отношению к данному полимеру. Одноосное растяжение пленки в этаноле и воде проводили на динамометре, используя приспособление, описанное в [6]. Скорость движения нижней клеммы динамометра составляла 50 м.м/мин. По кривой напряжение — деформация определяли предел вынужденной эластичности  $\sigma_v$ , напряжение развития шейки  $\sigma_w$ , а также относительные удлинения при разрыве  $\varepsilon_p$  и при полном переходе материала в состояние шейки  $\varepsilon_w$ . Заданную температуру жидкой среды создавали и поддерживали с помощью ультратермостата либо (для минусовых температур) путем охлаждения сухим льдом. В этом последнем случае воду заменяли водным раствором хлористого кальция, который, как и вода, не активен по отношению к ПЭТФ.

Как видно из рисунка, температурная зависимость поведения пленок ПЭТФ при растяжении в среде этанола имеет существенные особенности по сравнению с поведением полимера при растяжении в водной среде. Одна из таких особенностей состоит в сохранении способности пленки в среде этанола к развитию существенной деформации в области температур ниже  $10^{\circ}$ , тогда как растяжение в воде в этих условиях приводит к хрупкому разрушению образца (рисунок, *в*). В среде этанола хрупкое разрушение пленки наступает лишь при снижении температуры до  $-70^{\circ}$ . При этом напряжение хрупкого разрушения оказывается одинаковым по величине как для спиртовой, так и для водной сред (рисунок, *а*). В области температур выше  $-70^{\circ}$  растяжение в спирте характеризуется меньшими по сравнению с водой значениями  $\sigma_v$  и  $\sigma_w$  (рисунок, *а*, *б*). Эффективность влияния спирта, выражаясь в снижении  $\sigma_v$ , увеличивается с повышением температуры среды и достигает максимума при  $30^{\circ}$ . Относительное снижение  $\sigma_v$  в спирте при этой температуре составляет 50% от величины  $\sigma_v$  в воде. При дальнейшем повышении температуры влияние спирта на  $\sigma_v$  и  $\sigma_w$  начинает ослабевать и при  $45-50^{\circ}$  полностью исчезает, о чем свидетельствуют одинаковые значения напряжений при растяжении образцов как в спирте, так и в воде. О прекращении активного воздействия спирта на процесс растяжения ПЭТФ при  $45-50^{\circ}$  свидетельствует также и изменение внешнего вида образцов. Как известно [7], в условиях проявления активности среды растяжение пленок ПЭТФ в спирте в отличие от растяжения в воде происходит не путем образования и развития резко выраженной шейки, а путем образования и развития поперечных микротрещин, заполненных высокоориентированным и высокодисперсным материалом. При достижении  $45-50^{\circ}$  растяжение в спирте теряет свою специфичность и приобретает характер шеечной деформации, как это имеет место при растяжении в воде. Из рисунка, *а* видно, что при температуре  $45-50^{\circ}$  наблюдается излом (в точке *C*) на кривой  $\sigma_v = f(T)$  для образцов, растягиваемых в воде, который, как и излом в точке *B*, соответствующий переходу от хрупкости к вынужденной эластичности, свидетельствует об изменении механизма развития деформации ПЭТФ. Непосредственно на образцах это проявляется в том, что при достижении  $45-50^{\circ}$  образование шейки на образце при растяжении происходит без появления трещин серебра, тогда как в области температур

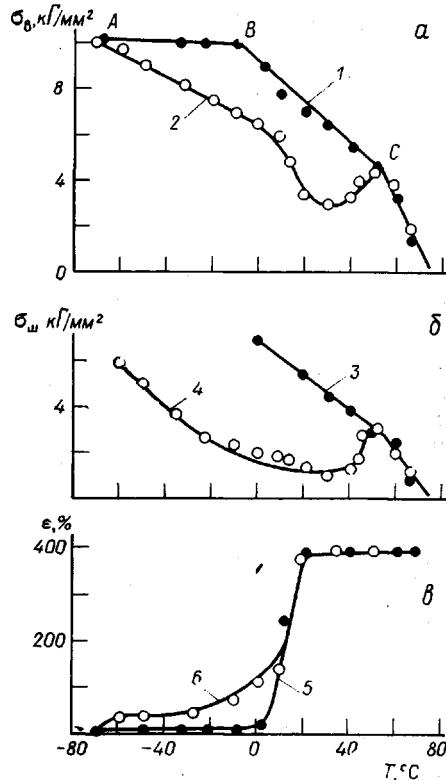
ниже 50° формированию шейки предшествует появление на образце трещин серебра. Известно, что в области стеклообразного состояния полимеров при температурах, достаточно удаленных от  $T_c$ , значения энергии активации процесса образования микротрещин меньше энергии активации вынужденно-эластической деформации [8]. Поэтому при растяжении полимеров в этой области температур развитию шейки предшествует образование микротрещин [9]. При температуре, близкой к  $T_c$ , энергия активации вынужденно-эластической деформации, как это было установлено Лазуркиным [10], начинает заметно снижаться вследствие появления зависимости энергии активации этого процесса от температуры. Изменение в соотношении энергий активации этих двух процессов приводит при деформировании полимера к преобладанию процесса развития вынужденно-эластической деформации над процессом образования трещин серебра.

Приведенные соображения объясняют прекращение растрескивания поверхности пленки при растяжении в воде после достижения температуры 50°, соответствующей излому на кривой зависимости  $\sigma_b = f(T)$  в точке С.

Снижение влияния спирта на величину напряжений растяжения пленки при температурах выше 30° и затем полное исчезновение активности при 45–50°, так же как и исчезновение трещин серебра при растяжении в воде, могут быть объяснены преобладанием в этих условиях процесса развития вынужденно-эластической деформации над процессом образования микротрещин, несмотря на присутствие адсорбционно-активной среды, способствующей, как известно, снижению энергии активации процесса трещинообразования [8].

Полученные данные о влиянии этанола на процесс растяжения ПЭТФ в области температур от -70 до 50° дают основание полагать, что причина увеличения деформируемости в спиртовой среде, по-видимому, заключается в проникновении спирта по возникшим на поверхности пленки микротрещинам на всю ее толщину. Экспериментальным подтверждением этому выводу является наблюдаемое в процессе растяжения поглощение образцом значительных количеств спирта, который, как известно, не поглощается этим полимером в отсутствие растягивающих напряжений. Объемное поглощение спирта образцом, растянутым на 400% при 20°, составляет ~70%. Характерно, что поглощение спирта пленкой происходит в той же температурной области, в которой наблюдается снижение  $\sigma_b$  и  $\sigma_w$  растяжении. За пределами этой области поглощение спирта пленкой прекращается.

Таким образом, представленные экспериментальные данные позволяют заключить, что адсорбционно-активная жидкость оказывает вли-



Влияние температуры на предел вынужденной эластичности  $\sigma_b$  (а); напряжение развития шейки  $\sigma_w$  (б) и относительное удлинение  $\epsilon$  (в) пленки ПЭТФ при растяжении в воде (1, 3 и 5) и в этиловом спирте (2, 4 и 6)

жение на процесс деформирования стеклообразного аморфного ПЭТФ лишь в ограниченной области температур. При низких температурах эта область ограничена понижением способности жидкости к проникновению к вершинам образующихся при растяжении микротреции, что связано с увеличением вязкости среды по мере снижения температуры. При высоких температурах область активности среды ограничена в связи с развитием вынужденно-эластической деформации без образования поверхностных микротреций.

При использовании этанола в качестве адсорбционно-активной среды при растяжении пленок ПЭТФ эта среда проявляет активность в пределах температур  $-70$ — $50^\circ$ . В определенных условиях, зависящих главным образом от вязкости жидкой среды, область активности среды сможет распространяться на температурную область хрупкости полимера, как это имело место в нашем случае. При этом адсорбционно-активная среда расширяет температурную область вынужденной эластичности полимера за счет снижения температуры его хрупкости в результате «пластифицирующего» действия жидкости, поглощаемой образцом при растяжении.

В связи с вышеизложенным нельзя не упомянуть о закономерностях проявления эффекта Ребиндера при деформировании в адсорбционно-активных средах металлов и органических кристаллов, для которых этот эффект наблюдается также в ограниченной области температур [2—4].

В заключение авторы благодарят А. Л. Волынского и Н. В. Перцова за плодотворное обсуждение результатов работы.

Всесоюзный государственный  
научно-исследовательский и проектный институт  
химико-фотографической промышленности

Поступила в редакцию  
29 V 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Тынний, Прочность и разрушение полимеров под действием жидких сред, «Наукова думка», 1975.
2. В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика металлов, Изд-во АН СССР, 1962.
3. Е. А. Синевич, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, Докл. АН СССР, 197, 1376, 1971.
4. В. Ю. Траскин, Н. В. Перцов, З. Н. Скворцова, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 191, 876 1970.
5. Н. В. Перцов, Я. Мухаммед, Ф. Н. Борисова, П. В. Коалов, Физ.-хим. механика материалов, 1972, № 2, 37.
6. Е. А. Синевич, Р. П. Огородов, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 212, 1383, 1973.
7. А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., А17, 1610, 1975.
8. I. Narisawa, J. Polymer Sci., 10, A-2, 1789, 1972.
9. Ю. С. Лазуркин, Р. Л. Фогельсон, Ж. техн. физики, 21, 267, 1951.
10. Ю. С. Лазуркин, Докторская диссертация, Москва, 1954.