

УДК 541.64:539 (2+3)

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРФАЛАТА
ПРИ ЕГО ДЕФОРМИРОВАНИИ В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ
СРЕДАХ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ
СКОРОСТЕЙ РАСТЯЖЕНИЯ

Волынский А. Л., Шитов Н. А., Бакеев Н. Ф.

Исследовано механическое поведение стеклообразного полиэтилентерефталата при его деформировании в ряде адсорбционно-активных сред. Обнаружено, что кривые растяжения полимера в присутствии таких сред существенно отличаются для малых и больших скоростей деформирования. Это связано с тем, что при больших скоростях деформирования развивается два вида вынужденной эластической деформации полимера: развитие шейки и микротреции. Показано, что способ развития деформации определяется масштабным фактором испытуемого образца, скоростью деформирования и вязкостью используемой адсорбционно-активной среды.

Изучение влияния жидких сред на механические свойства полимеров имеет большое научное и прикладное значение. Это обусловлено, во-первых, тем обстоятельством, что эксплуатация полимерных изделий практически всегда происходит в окружении разного рода агрессивных сред. Во-вторых, в последние годы было показано [1—4], что холодная вытяжка полимеров в адсорбционно-активных средах приводит к их переходу в новое структурно-физическое состояние, характеризующееся неизвестным ранее комплексом физико-химических и физико-механических свойств. В связи с этим изучение закономерностей влияния жидких сред на деформирование полимеров открывает пути для получения новых полимерных материалов, чрезвычайно перспективных в практическом отношении [5, 6].

В данной работе рассмотрено влияние скорости деформирования в адсорбционно-активных средах, природы этих сред и масштабного фактора испытуемого полимерного образца на механические свойства и структуру стеклообразного ПЭТФ.

В работе использовали промышленные неориентированные пленки аморфного ПЭТФ толщиной 100—1500 мкм. Для механических испытаний выбрали образцы в виде двухсторонних лопаток с размерами рабочей части 5×15 мм. Кривые растяжения ПЭТФ в жидкостях получали по методике, описанной ранее [7], в диапазоне скоростей растяжения 0,1—200 мм/мин. В работе использованы реактивы марок х.ч. и ч.д.а. без дополнительной очистки. Все эксперименты проводили при комнатной температуре 18—22°.

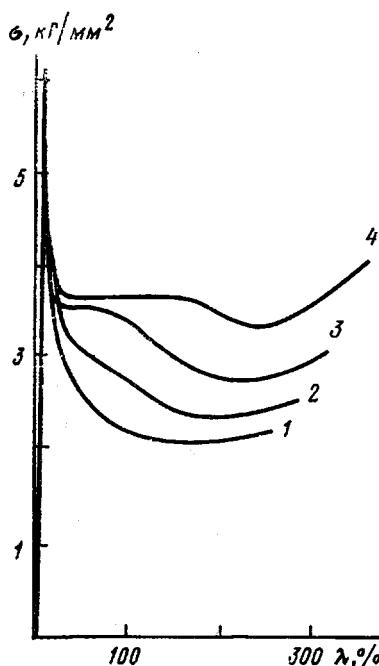
Влияние жидких адсорбционно-активных сред на механические свойства полимеров имеет много общего с влиянием жидких сред на механическое поведение низкомолекулярных твердых тел. Такого рода влияние является одним из проявлений эффекта Ребиндера. Совершенно очевидно, что проявление эффекта Ребиндера возможно только в том случае, если жидкость среда, в контакте с которой находилось твердое тело перед нагружением, успевает проникать в зону активного разрушения или деформации материала. Этот эффект известен для случая разрушения низкомолекулярных тел [8, 9] и полимеров [10, 11], а также обнаружен и при деформировании полимеров на примере ПВХ.

Рассмотрим влияние скорости растяжения на деформацию ПЭТФ в адсорбционно-активной среде (деканоле) при комнатной температуре (рис. 1). Оказывается, что в то время как при малых скоростях деформирования кривые растяжения полимера имеют обычный вид (прямолинейный начальный участок, предел вынужденной эластичности $\sigma_{\text{вн}}$ и область плато), то при высоких скоростях их характер существенно изменяется. Хорошо видно, что после спада напряжения на кривых растяжения появляется участок с меньшим наклоном (при больших скоростях растяжения практически горизонтальным), а затем наблюдается еще один спад напряжения, после чего происходит ориентационное упрочнение материала.

Структурное исследование позволяет понять причины столь необычного механического поведения ПЭТФ в адсорбционно-активной среде. При невысоких скоростях нагружения, как не раз было отмечено ранее [1], развитие деформации в адсорбционно-активной среде происходит путем перехода полимера в ориентированное и высокодисперсное состояние внутри растущих специфических микротреции без боковой контракции образца (этому случаю деформации соответствует кривая растяжения 1 на рис. 1). Необычное механическое поведение (кривые растяжения 2–4 на рис. 1) сопровождается и существенными внешними различиями растягиваемых образцов. На рис. 2 такого рода кривая растяжения сопоставлена с фотографиями растягиваемого образца. Хорошо видно, что на первых этапах растяжения в образце возникает шейка, которая начинает распространяться по образцу. Однако постепенно рост шейки замедляется и практически прекращается, а дальнейшая неупругая деформация полимера происходит путем развития микротреции без заметной боковой контракции материала. Другими словами, в этом случае имеет место сосуществование двух видов развития вынужденной эластической деформации полимера: развитие шейки и развитие микротреции. Вклад каждой из составляющих легко охарактеризовать, измеряя изменение длины растущей шейки и участков, не занятых шейкой в процессе деформирования (рис. 2, кривые 1 и 2). Как видно, основной вклад в деформацию путем развития шейки происходит на начальных этапах растяжения до удлинения образца, примерно соответствующему минимуму на кривой растяжения, после чего основной вклад в деформацию вносят развивающиеся микротреции.

Рис. 1. Кривые растяжения ПЭТФ в *n*-деканоле со скоростью 0,9 (1), 1,83 (2), 4,55 (3) и 9,46 мм/мин (4). Толщина образцов 800 мкм

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. При растяжении полимера в области невысоких скоростей деформирования адсорбционно-активная среда эффективно проникает в зону активной деформации (к вершинам растущих микротреций), в связи с чем развитие вынужденной эластической деформации происходит путем перехода полимера в ориентированное состояние внутри микротреций. При повышении скорости растяжения из-за стерических и кинетических затруднений молекулы жидкой среды не успевают эффективно проникать к вершинам растущих микротреций и облегчать деформирование полимера, вследствие чего



Полученные результаты можно объяснить следующим образом. При растяжении полимера в области невысоких скоростей деформирования адсорбционно-активная среда эффективно проникает в зону активной деформации (к вершинам растущих микротреций), в связи с чем развитие вынужденной эластической деформации происходит путем перехода полимера в ориентированное состояние внутри микротреций. При повышении скорости растяжения из-за стерических и кинетических затруднений молекулы жидкой среды не успевают эффективно проникать к вершинам растущих микротреций и облегчать деформирование полимера, вследствие чего

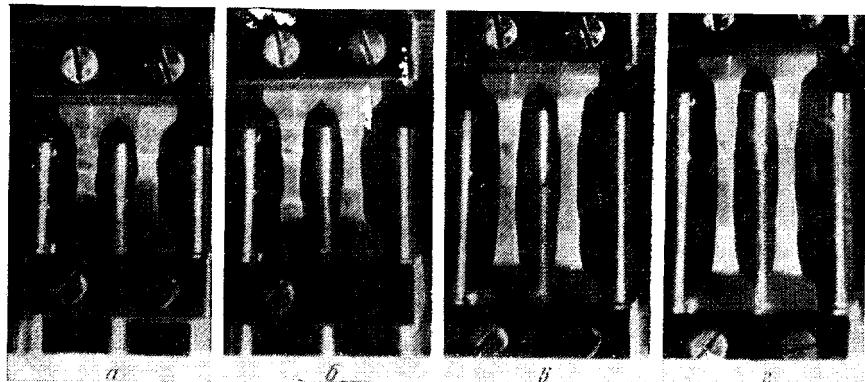
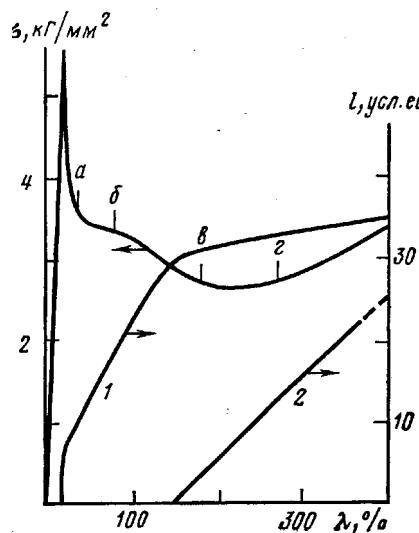


Рис. 2. Кривая растяжения ПЭТФ в *n*-деканоле со скоростью 4,55 мм/мин и вклад, вносимый в деформацию развитием шейки (1) и ростом микротрещин (2). Фотоснимки отражают стадии деформации, отмеченные символами на кривой растяжения. Толщина образца 800 мкм

полимер переходит в ориентированное состояние как и на воздухе с образованием шейки. Таким образом, на первых этапах растяжения в полимере возникает шейка, которая начинает распространяться по образцу. Однако на не занятых шейкой участках напряженного полимера рост микротрещин продолжается, и к моменту, соответствующему минимуму на кривой растяжения, они прорастают через все поперечное сечение. В связи с этим растущая шейка распространяется через непрерывно уменьшающуюся сердцевину неориентированного полимера, чем и обусловлен спад напряжения вплоть до минимума на кривой растяжения в области плато. Когда растущие микротрещины пересекут все поперечное сечение образца, рост шейки прекращается и дальнейшее развитие вынужденной эластической деформации полимера осуществляется путем роста микротрещин также, как и при невысоких скоростях деформирования. Это обусловлено тем, что, как было показано ранее [12], на этом этапе растяжения происходит продольный рост микротрещин, при котором жидкая среда испытывает существенно меньшие затруднения при проникновении к местам активной деформации. Подробнее этот вопрос был рассмотрен ранее [12, 13].

Описанный выше переход от деформации полимера только по механизму образования и развития микротрещин к смешанному механизму, характеризующемуся параллельным развитием монолитной шейки и микротре-

щин, отчетливо регистрируется и при изучении зависимости предела вынужденной эластичности от скорости его растяжения. Эти данные представлены на рис. 3. Хорошо видно, что при невысоких скоростях деформирования в тех областях, где деформация осуществляется путем развития микротрещин, зависимость $\sigma_{\text{вн}}$ от скорости носит нелинейный характер. Такого рода механическое поведение полимера в адсорбционно-активной среде было подробно рассмотрено ранее [13]. При повышении

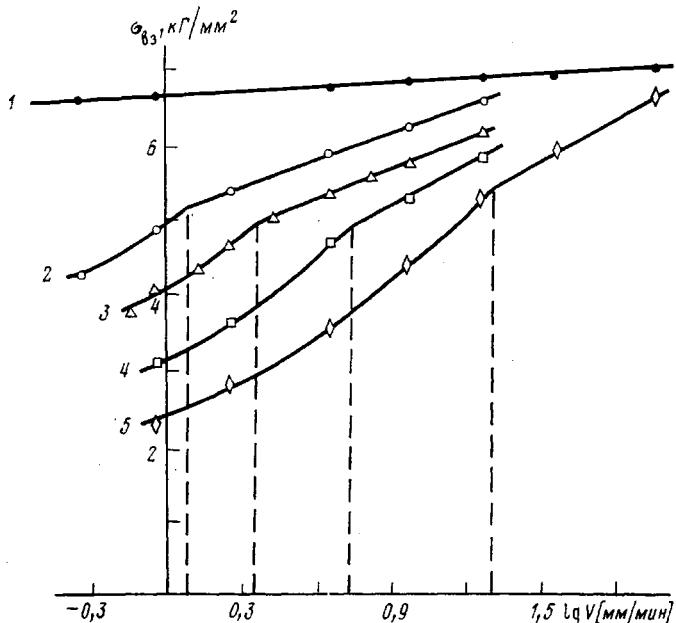


Рис. 3. Зависимость предела вынужденной эластичности $\sigma_{\text{вн}}$ от скорости растяжения $lg V$ при его деформации на воздухе (1), в *n*-деканоле (2), *n*-гексаноле (3), *n*-пропаноле (4) и четыреххлористом углероде (5)

скорости деформирования наступает описанный выше переход к смешанному механизму деформации (для всех исследованных сред этот переход обозначен штриховыми линиями на рис. 3). В области перехода происходит заметное изменение наклона зависимости $\sigma_{\text{вн}}$ от скорости деформирования и эти зависимости приобретают линейный характер. Значение $\sigma_{\text{вн}}$ характеризует в этом случае напряжение образования шейки (так же, как и при деформации на воздухе, рис. 3, кривая 1), и, видимо, поэтому зависимость $\sigma_{\text{вн}} = f(V_{\text{деф}})$ носит линейный характер. Однако хорошо видно, что, хотя переход к смешанному механизму и связан с появлением в образце шейки, значение $\sigma_{\text{вн}}$ полимера в адсорбционно-активной среде существенно меньше, чем $\sigma_{\text{вн}}$ ПЭТФ на воздухе. Это, видимо, обусловлено тем, что к моменту достижения $\sigma_{\text{вн}}$ микротрещины успевают возникнуть, прорости на некоторую глубину [14] и тем самым ослабить материал. С увеличением скорости растяжения эффективность такого ослабления во всех случаях падает.

Рассмотренный переход к смешанному механизму деформации, очевидно, зависит от вязкости используемой жидкой среды и от поперечного сечения деформированного образца. Первый фактор, как было показано ранее [15], определяет скорость роста микротрещин, а второй определяет время, за которое микротрещина пересекает поперечное сечение образца. Оказывается, что переход к смешанному механизму деформации можно осуществить и при постоянной скорости деформации в адсорбционно-активной среде, изменения толщину испытуемых образцов. Этот вывод следует из данных, представленных на рис. 4. Естественно, что в отличие от

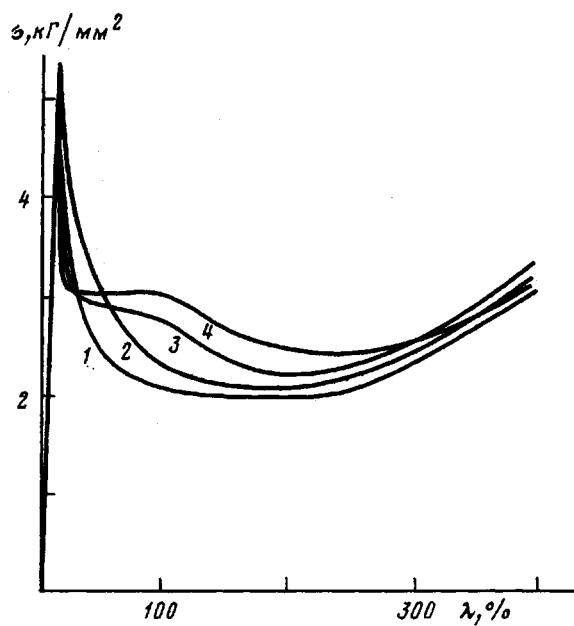


Рис. 4. Кривые растяжения ПЭТФ в изопропаноле со скоростью 18,53 мм/мин. Толщина образцов 300 (1), 575 (2), 900 (3) и 1400 мкм (4)

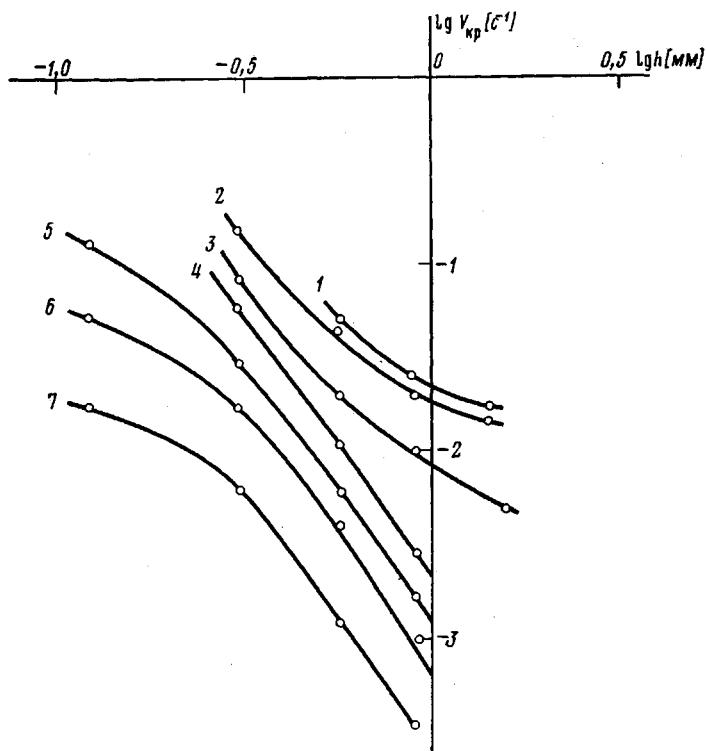


Рис. 5. Зависимость критической скорости деформирования V_{cr} от критической толщины образца ПЭТФ, при которой наблюдается переход к смешанному механизму деформации при растяжении в *n*-гексане (1), четыреххлористом углероде (2), *n*-декане (3), *n*-бутаноле (4), *n*-гептаноле (5), *n*-деканоле (6) и этиленгликоле (7)

данных, представленных на рис. 4, переход, вызываемый изменением толщины образцов, а не скорости растяжения, не сопровождается существенным изменением $\sigma_{\text{вн}}$ и напряжения стационарного развития деформации.

Таким образом, при деформировании полимера в адсорбционно-активной среде из-за специфических особенностей развития вынужденной эластической деформации существует суперпозиция масштабного фактора испытуемого образца и скорости его растяжения. Данные по исследованию такого рода суперпозиции представлены на рис. 5. На этом рисунке представлены зависимости толщины образцов ПЭТФ, при которой происходит переход к смешанному механизму деформации, от критической скорости растяжения, при которой наблюдается этот переход, для ряда жидких адсорбционно-активных сред. Полученные зависимости позволяют разделить условия деформации полимера в каждой среде на две области: область деформации путем развития микротреции (область под кривыми рис. 5) и область деформации, где наблюдается смешанный механизм перехода полимера в ориентированное состояние путем развития шейки и роста микротреции (область над кривыми, рис. 5). Из представленных на рис. 5 данных также следует, что условия перехода к смешанному механизму деформации зависят и от свойств жидкой среды. В этом случае наиболее важным свойством жидкости, очевидно, является ее вязкость. Хорошо видно, что переход к смешанному механизму деформации смещается в область более высоких скоростей растяжения с уменьшением вязкости используемой адсорбционно-активной среды, т. е. с уменьшением кинетических затруднений, испытываемых жидкостью при проникновении к вершине микротреции.

Таким образом, полученные результаты позволяют определить условия, при которых наблюдается переход полимера в высокодисперсное ориентированное состояние при его растяжении в адсорбционно-активной среде. Основными условиями, определяющими этот переход, являются: скорость деформирования полимера, геометрические особенности деформированного образца и, наконец, вязкость используемой поверхностно-активной жидкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A17, 1610, 1975.
2. А. Л. Волынский, Т. Е. Гроховская, В. И. Герасимов, Н. Ф. Бакеев. Высокомолек. соед., A18, 201, 1976.
3. А. Г. Алекскеров, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A18, 2121, 1976.
4. Т. Е. Гроховская, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A19, 2112, 1977.
5. А. Л. Волынский, В. С. Логинов, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., B22, 484, 1980.
6. А. Л. Волынский, В. С. Логинов, Н. А. Платэ, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A22, 2727, 1980.
7. А. Л. Волынский, В. Д. Смирнов, Р. Н. Сточес, В. И. Герасимов, А. Г. Алекскеров, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A18, 940, 1976.
8. Е. Д. Щукин, Докл. АН СССР, 126, 1304, 1958.
9. Е. Д. Щукин, Б. Д. Сумм, В кн. Поверхностная диффузия и растекание, «Наука», 1969, стр. 161.
10. Б. Д. Сумм, Я. Мухаммед, Н. В. Перцов, Т. П. Малыгина, П. В. Козлов, Физико-химич. механика материалов, 8, 33, 1972.
11. А. Н. Тынный, Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред, «Наукова думка», 1975, стр. 86.
12. А. Г. Алекскеров, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., B19, 218, 1977.
13. А. Л. Волынский, А. Г. Алекскеров, Т. Б. Заварова, А. Е. Скоробогатова, С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A19, 845, 1977.
14. J. Narisawa, J. Polymer Sci., 10, A-2, 1789, 1972.
15. А. Л. Волынский, Н. А. Шитов, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A23, № 5, 1981.

**FEATURES OF STRUCTURAL-MECHANICAL BEHAVIOUR OF GLASSY
POLYETHYLENE TEREPHTHALATE UNDER STRAIN
IN ADSORPTION-ACTIVE MEDIA IN THE WIDE
RANGE OF DRAWING RATES**

Volynskii A. L., Shitov N. A., Bakeev N. F.

Summary

The mechanical behaviour of glassy PETP under strain in some adsorption-active media (AAM) has been studied. The significant difference between curves of polymer drawing in AAM for high and low strain rates was found. This fact is related with coexistence of two types of the development of the forced rubbery deformation of a polymer at high strain rates: by necking and by microcrack development. It is shown that the way of the deformation development is determined by scale factor of the sample, rate of the strain and by viscosity of AAM used.
