

УДК 541.64:539.3

**О ПРИЧИНАХ СНИЖЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПОЛИМЕРОВ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ
В АДСОРБИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ**

*Волынский А. Л., Луковкин Г. М., Ярышева Л. М.,
Пазухина Л. Ю., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф.*

Исследовано влияние жидкой адсорбционно-активной среды на механическое поведение и характер микрорастягивания полиэтилентерфталата. Обнаружено, что с увеличением числа микротрещин, являющихся локализованными центрами пластической деформации полимера, существенно снижается напряжение, при котором полимер переходит в ориентированное состояние. Полагают, что помимо вклада в снижение механических характеристик полимера при его растяжении в жидкой среде, связанного с собственно взаимодействием полимер – среда, существует еще один вклад, связанный с увеличением числа мест локализованного перехода в ориентированное состояние.

Деформация стеклообразных и кристаллических полимеров в контакте с жидкими адсорбционно-активными средами¹ приводит к значительному снижению их механических характеристик. В условиях одноосного растяжения с постоянной скоростью в контакте с поверхностно-активной жидкостью вся кривая растяжения полимера смещается в область низких напряжений по сравнению с его кривой растяжения на воздухе [2, 3]. Такого рода снижение механических характеристик может быть очень значительным. Например, присутствие иодистого бутила при деформации ПЭТФ понижает его предел вынужденной эластичности $\sigma_{\text{вз}}$ и напряжение стационарного развития деформации $\sigma_{\text{ш}}$ в ~5–6 раз [1]. Естественно, что такие эффекты были предметом многочисленных исследований, позволивших выявить ряд факторов, определяющих влияние жидкой среды на деформируемый полимер. Хотя окончательный механизм такого влияния в полной мере еще не установлен, принято считать, что снижение механических характеристик определяется либо пластификацией полимера активной жидкостью [4], либо понижением поверхностной энергии полимера [5, 6], либо сочетанием обоих факторов [7].

Необходимо отметить, что влияние адсорбционно-активных жидких сред на деформацию стеклообразных и кристаллических полимеров не ограничивается только снижением их механических показателей. Присутствие жидкой среды резко изменяет даже макроскопический характер структурных перестроек полимера [4, 8]. Вместо возникновения и развития шейки в образце возникают и распространяются специфические микротрешины. Таким образом, переход полимера в ориентированное состояние осуществляется не на одном месте (на границе между шейкой и неориентированной частью полимера), как это происходит на воздухе, а одновременно в большом количестве микроскопических зон. Можно полагать, что такое морфологическое изменение механизма деформации полимера само по себе может оказывать влияние на его механические характеристики. Выяснению этого вопроса посвящена данная работа.

В работе использовали промышленные неориентированные пленки стеклообразного ПЭТФ толщиной 100 мкм и ПВХ, содержащего 15 вес.% каучукового модификатора на основе тройного сополимера метилметакрилат – бутадиен – стирол, толщиной 100 мкм. Механические свойства полимеров изучали с помощью динамометра, опи-

¹ Подробнее вопрос о понятии «адсорбционно-активная среда» рассмотрен в работе [1].

санного ранее в работе [9]. Количество растущих микротреции определяли по методике, описанной в работе [10]. Все эксперименты были выполнены при комнатной температуре 19–21°. Размеры рабочей части образца 6×22 мм.

На рис. 1 представлено схематическое изображение образца полимера, растягиваемого на воздухе с образованием шейки (а) и деформируемого в адсорбционно-активной жидкости (б). В обоих случаях в образцах уже сформировалась зона пластически ориентированного полимера: участок шейки при деформации на воздухе (а) и проросшие через все поперечное сечение микротреции, внутри которых содержится ориентированный полимер (б). Область локализованного перехода полимера в ориентированное состояние обозначена на рис. 1 жирной чертой.

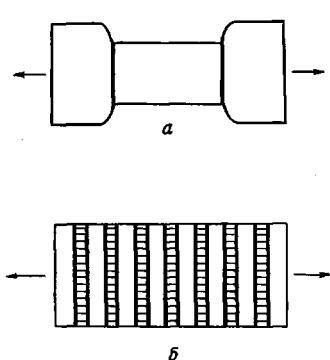


Рис. 1

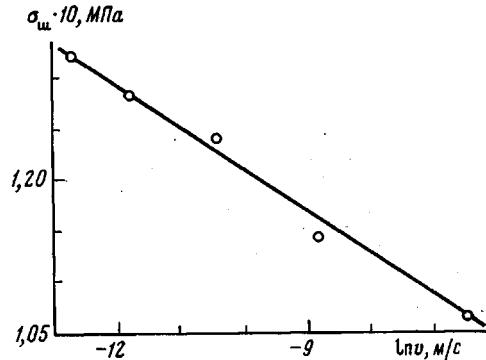


Рис. 2

Рис. 1. Схема процесса структурных перестроек в полимере при его растяжении на воздухе (а) и в адсорбционно-активной среде (б)

Рис. 2. Зависимость напряжения стационарного развития деформации σ_{sh} ПЭТФ при его растяжении в этаноле со скоростью $3 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$ от скорости его предварительного растяжения в той же среде на 10%

Другими словами, рис. 1 отображает ситуацию, когда в обоих случаях развивается вынужденная эластическая деформация в условиях стационарного напряжения (область плато на кривых растяжения) [11]. В обоих случаях дальнейшее растяжение приводит к увеличению доли ориентированного полимера в образце за счет «расходования» его неориентированной части.

Однако, несмотря на очевидное сходство обоих процессов, следует отметить и существенное различие. Процесс растяжения полимера на воздухе и в жидкой среде и связанный с ним уровень напряжения σ_{sh} определяется скоростью перехода полимера в ориентированное состояние через границу между ориентированной и неориентированной частями полимерного образца. Очевидно, что при одинаковых макроскопических скоростях растяжения полимера, т. е. при одинаковых скоростях увеличения линейных размеров образца, абсолютные скорости массопереноса через поверхность, разделяющую ориентированный и неориентированный полимеры, в рассматриваемых случаях будут неодинаковы. Скорость массопереноса через множество границ раздела при деформации в адсорбционно-активной среде (рис. 1, б) будет в соответствующее число раз меньше, чем при деформации полимера на воздухе, происходящей в одной зоне перехода в шейку (рис. 1, а), поскольку равные скорости удлинения образцов предусматривают и равные соотношения между ориентированными и неориентированными частями полимера в каждый момент времени.

Хорошо известно, что уровень напряжения σ_{sh} линейно зависит от логарифма скорости растяжения полимера в случае вынужденно-эластического перехода в ориентированное состояние [11, 12]. Это явление в свою очередь зависит от скорости массопереноса полимера в «вещество» шейки при деформации. Снижение напряжения при холодной вытяжке полимера за счет описанного выше фактора «множественности» областей локализованного перехода полимера в ориентированное состояние можно оценить

с помощью уравнения Лазуркина

$$v = k e^{\alpha \sigma_b / RT}, \quad (1)$$

где v — локализованная скорость перехода полимера в ориентированное состояние через границу между шейкой и неориентированной частью образца, k — константа, α — структурно-чувствительный параметр, σ_b — напряжение, поддерживающее переход полимера в ориентированное состояние, R — универсальная газовая константа и T — абсолютная температура.

При деформации полимера в адсорбционно-активной среде число зон перехода возрастает в n раз (рис. 1), вследствие чего скорость локализованного перехода полимера в ориентированное состояние (при той же макроскопической скорости растяжения) должна снизиться в n раз

$$V = \frac{v}{n} = k e^{\alpha \sigma_c / RT}, \quad (2)$$

где n — число зон перехода (при растяжении в адсорбционно-активной среде число микротрецин), V — локализованная скорость перехода полимера в каждой из множества зон перехода, σ_c — макроскопическое напряжение при деформации полимера в адсорбционно-активной среде.

Таким образом, возникает возможность экспериментального обнаружения и оценки вклада, вносимого в снижение напряжения при деформации полимера в адсорбционно-активной среде за счет увеличения числа зон локализованного перехода в ориентированное состояние. С этой целью образцы ПЭТФ растягивали на 10% в среде абсолютированного этанола с различными скоростями, после чего растяжение прекращали и полимер выдерживали в среде с фиксированными размерами в течение 40 мин. В этот период в образцах наблюдали значительный спад напряжения, что соответствовало прорастанию возникших к этому моменту времени при нагружении полимера в среде микротрецин через все поперечное сечение образца. Как было показано ранее [13–15], увеличение скорости растяжения полимера приводит к резкому увеличению числа микротрецин. Следовательно, описанная выше процедура позволила создать образцы полимера, имеющие различное количество зон перехода в ориентированное состояние. После этого подготовленные таким способом образцы растягивали со скоростью $3 \cdot 10^{-6}$ м/с в среде этанола.

На рис. 2 представлена зависимость напряжения стационарного развития деформации σ_w для описанных выше образцов от логарифма скорости их предварительного растяжения. Полученный результат однозначно свидетельствует о существовании фактора множественности мест перехода полимера в ориентированное состояние. Действительно, хорошо видно, что растяжение ПЭТФ в этаноле со скоростью $3 \cdot 10^{-6}$ м/с может протекать при существенно различных значениях σ_w . Главное различие в структуре исследованных образцов заключается в количестве зарожденных в них микротрецин. На рис. 3 представлены зависимости числа микротрецин от степени растяжения полимера в этаноле для трех скоростей растяжения. Хорошо видно, что с увеличением скорости растяжения полимера количество возникающих микротрецин резко возрастает. Причины такого возрастания подробно обсуждены в работе [15].

Использование данных рис. 2 и 3 и уравнений (1) и (2) позволяет количественно оценить вклад в напряжение, вносимый фактором множественности локализованных мест деформации. Действительно, в уравнениях (1) и (2) неизвестным является только множитель α/RT , который легко найти из соотношения

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{\frac{\alpha}{RT} (\sigma_1 - \sigma_2)},$$

где n_1 и n_2 — число микротрецин в образцах, подсчитанное из прямых микроскопических наблюдений (рис. 3), σ_1 и σ_2 — напряжения стационарного развития деформации при растяжении образцов в этаноле со

скоростью $3 \cdot 10^{-6}$ м/с для скорости их предварительного растяжения $1,58 \cdot 10^{-4}$ и $7,67 \cdot 10^{-6}$ м/с соответственно. Найденное значение α/RT составило 1,31. Зная это значение, можно легко оценить величину снижения $\Delta\sigma$ при увеличении числа мест локализованной деформации от 1 (случай растяжения на воздухе) до n (случай деформации полимера в адсорбционно-активной среде)

$$v/V = n = e^{1,31\Delta\sigma} \quad (3)$$

Подставляя экспериментально определенные значения n (рис. 3), находим $\Delta\sigma = 5,3; 4,6; 3,9$ МПа для скоростей предварительного растяжения $1,58 \cdot 10^{-4}$; $3,1 \cdot 10^{-5}$; $7,67 \cdot 10^{-6}$ м/с соответственно. Полученные величины снижения напряжения связаны только с увеличением числа мест

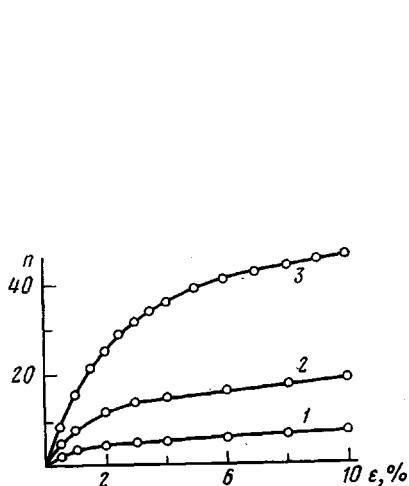


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость числа микротреций на 1 мм длины образца ПЭТФ при его растяжении в этаноле со скоростью $7,67 \cdot 10^{-6}$ (1), $3,1 \cdot 10^{-5}$ (2) и $1,58 \cdot 10^{-4}$ м/с (3)

Рис. 4. Зависимость предела вынужденной эластичности ПВХ (1, 2), напряжения стационарного развития деформации (3, 4) и величины спада напряжения на кривой растяжения (5, 6) от скорости растяжения $\lg v$ на воздухе (1, 3, 5) и в *n*-пропаноле (2, 4, 6)

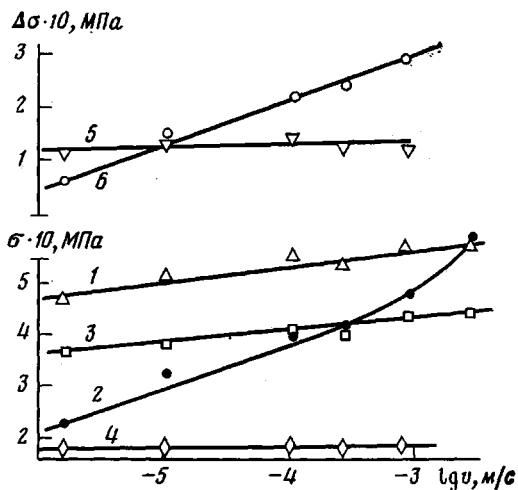


Рис. 4

локализованной деформации. В этом легко убедиться, прибавив полученные значения $\Delta\sigma$ к соответствующим значениям, представленным на рис. 2: $11,4+5,3=16,7$; $12,4+4,6=17,0$; $12,8+3,9=16,7$ МПа.

Как и следовало ожидать, сложение $\sigma_{ш}$ с $\Delta\sigma$, полученных по уравнению (3), дает постоянную величину 16,7–17,0 МПа. Теперь, зная значение $\sigma_{ш}$ ПЭТФ на воздухе ($\sigma_{шв}$) и в этаноле ($\sigma_{шэ}$) при скоростях растяжения, для которых известно число микротреций, находим вклад в снижение $\sigma_{ш}$, вносимый действием поверхности-активной жидкости и не связанный с эффектом множественности мест локализованной деформации

$$\sigma_{шв} - \sigma_{шэ} - \Delta\sigma \approx 23 \text{ МПа}$$

Таким образом, полученные результаты позволяют разделить эффект снижения $\sigma_{ш}$ ПЭТФ при его растяжении в этаноле при комнатной температуре на две составляющие: во-первых, вклад 23 МПа, вносимый собственно взаимодействием полимер – среда, механизм которого мы здесь не рассматриваем; во-вторых, вклад от подробно рассмотренного выше эффекта множественности мест локализованной деформации, величина которого, естественно, зависит от скорости предварительного растяжения полимера в среде и равна 5,3, 4,6 и 3,9 МПа для случаев, когда число мест локализованной деформации будет равно 1012, 425 и 161 микротреций на образец соответственно. Нетрудно заметить, что эффект будет наиболь-

шим при высоких скоростях деформации и будет снижаться при уменьшении скорости растяжения и даже исчезать вовсе в тех случаях, когда скорость растяжения настолько мала, что в образце возникнет всего одна микротрецина [16]. В этом случае число мест локализованной деформации станет таким же, как и при деформации на воздухе, и весь эффект снижения $\sigma_{\text{ш}}$ будет определяться исключительно взаимодействием полимер — жидкая среда.

Вместе с тем полученные данные позволяют понять некоторые особенности механического поведения полимеров в жидких средах, обнаруженные ранее в работе [17]. На рис. 4 представлены зависимости $\sigma_{\text{вв}}$ и $\sigma_{\text{ш}}$ ПВХ от логарифма скорости растяжения при его деформации на воздухе и в *n*-пропаноле. Хорошо видно, что в то время как $\sigma_{\text{вв}}$ полимера в жидкой среде оказывается более чувствительной к скорости растяжения, чем $\sigma_{\text{вв}}$ на воздухе², $\sigma_{\text{ш}}$ в среде, наоборот, значительно меньше зависит от скорости растяжения, чем $\sigma_{\text{ш}}$ на воздухе. Другими словами, в то время как спад напряжения на кривой растяжения ($\sigma_{\text{вв}} - \sigma_{\text{ш}}$) ПВХ на воздухе практически не зависит от скорости растяжения, соответствующая величина для случая деформации полимера в адсорбционно-активной среде линейно растет с логарифмом скорости деформации (рис. 4, кривые 5, 6).

Используя развитые выше представления, легко объяснить обнаруженный эффект. Увеличение скорости деформации полимера приводит к резкому возрастанию числа возникающих микротрещин, внутри которых происходит локализованный переход полимера в ориентированное состояние. Последний эффект, как было продемонстрировано выше, должен приводить к снижению макроскопического напряжения, при котором происходит переход полимера в ориентированное состояние. Очевидно, что чем выше скорость деформации полимера в среде, тем больше зарождается микротрещин по причинам, рассмотренным в работе [15], и тем большим должен быть спад напряжения на кривой растяжения, и наоборот. Интересно отметить, что этот спад линейно растет с логарифмом скорости растяжения, точно так же, как и число возникающих микротрещин.

Таким образом, полученные данные позволяют выделить особый вклад в снижение механических свойств полимеров при их деформации в адсорбционно-активных средах, который ранее не учитывали при изучении влияния жидких сред на механические свойства полимеров. Этот вклад связан с увеличением числа мест локализованной деформации и может быть весьма значительным, особенно при высоких скоростях растяжения. Учет этого вклада необходим для установления механизма действия жидких сред на механическое поведение полимеров.

Авторы выражают искреннюю признательность А. Г. Алекскерову за проведение механических испытаний ПВХ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алекскеров А. Г., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2121.
2. Перцов Н. В., Мухаммед Я., Борисова Н. Ф., Козлов П. В. Физ.-хим. механика материалов, 1972, т. 8, № 2, с. 37.
3. Narisawa I. J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 10, № 9, p. 1789.
4. Kambour R. P. J. Polymer Sci. Macromolec. Rev., 1973, v. 7, p. 1.
5. Синевич Е. А., Огородов Р. П., Бакеев Н. Ф. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 6, с. 1383.
6. Рыжков А. А., Синевич Е. А., Валиотти Н. Н., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 3, с. 212.
7. Peterlin A., Olf H. G. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1975, № 50, p. 243.
8. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1610.
9. Волынский А. Л., Смирнов В. Д., Сточес Р. Н., Герасимов В. И., Алекскеров А. Г., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 940.
10. Пазухина Л. Ю., Ярышева Л. М., Сточес Р. Н., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1784.

² Причины этого явления подробно рассмотрены в работе [17].

11. Лазуркин Ю. С. Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. М.: Ин-т физико-химических проблем им. С. И. Вавилова АН СССР, 1954, с. 62.
12. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975, с. 247.
13. Parrish M., Brown N. J. Macromol. Sci. B., 1973, v. 8, № 3-4, p. 685.
14. Волынский А. Л., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2461.
15. Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 2156.
16. Синевич Е. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 7, с. 485.
17. Волынский А. Л., Алекскеров А. Г., Заварова Т. Б., Скоробогатова А. Е., Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 845.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию:
17.VI.1984

**ON REASONS OF LOWERING OF MECHANICAL CHARACTERISTICS
OF POLYMERS DURING DEFORMATION IN ADSORPTION-ACTIVE
MEDIA**

*Volynskii A. L., Lukovkin G. M., Yarysheva L. M.,
Pazukhina L. Yu., Kozlov P. V., Bakeev N. F.*

S u m m a r y

The influence of liquid adsorption-active medium on mechanical behaviour and character of crazing of PETP has been studied. With an increase of the number of crazes being the localized centres of plastic deformation of the polymer the stress of the transition of the polymer into oriented state was found to be essentially decreased. Besides the contribution into lowering of mechanical characteristics of the polymer under stretching in liquid medium related with the proper interaction polymer - medium the existence of one more contribution is assumed related with increasing of the number of centres of localized transition into oriented state.