

В результате охлаждения до комнатной температуры растворы в кювете затвердевали. Толщина облучаемого слоя составляла $\sim 25 \cdot 10^{-5}$ м. Рентгенограммы снимали на $\text{Cu}K\alpha$ -излучении на плоскую пленку. Межплоскостные расстояния, соответствующие дифракционной картине, представлены в таблице. Сравнение межплоскостных расстояний 19%-ной системы

Межплоскостные расстояния (А) и относительные интенсивности дифракций

Образец	Межплоскостные расстояния, Å											
	14,2 ср.	6,66 сл	5,81 сл	4,66 оч. сл	4,08 оч. с	3,73 оч. с	3,34 оч. с	3,12 сл	2,93 сл	2,54 оч. сл	2,29 оч. сл оч. сл	
19%-ный раствор ПБА в H_2SO_4												
ПБА	4,43 ср		3,69 оч. с		3,03 сл	2,24 оч. сл		2,07 сл				

Примечание. оч. с — очень сильный, с — сильный,ср — средний, сл — слабый, оч. сл — очень слабый.

ПБА — H_2SO_4 и сухого ПБА, выделенного из раствора, показывает, что их кристаллические решетки различны. Это можно объяснить тем, что ПБА способен кристаллизоваться совместно с серной кислотой, образуя индивидуальную решетку, отличающуюся от решетки ПБА.

Таким образом, результаты рентгенографического анализа можно рассматривать как прямое свидетельство образования в 19%-ном сернокислотном растворе ПБА кристаллосольваты $\text{PBA} \cdot n\text{H}_2\text{SO}_4$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 3; Папков С. П., Куличин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
2. Папков С. П., Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Андреева И. Н., Калмыкова В. Д., Волохина А. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 658.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
5.II.1981

УДК 541.64:539.3

**ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ИХ ДЕФОРМИРОВАНИИ
В АДСОРБИОННО-АКТИВНЫХ ЖИДКИХ СРЕДАХ**

**Ефимов А. В., Мухаммед Я., Шитов Н. А.,
Волынский А. Л., Коэлов П. В., Бакеев Н. Ф.**

В последние годы все большее внимание уделяется влиянию жидкых агрессивных сред на механические и прочностные характеристики полимеров. Такого рода исследования имеют большое значение как для науки, так и для промышленности. Особый интерес вызывает влияние жидких адсорбционно-активных сред (т. е. жидкостей, не способных вызывать набухание или растворение полимера, но способных его смачивать) на механические свойства полимеров. Было установлено [1, 2], что эти жидкости резко ухудшают механические характеристики полимеров. Такого рода влияние объясняется снижением межфазной энергии полимера [3, 4] и является по существу проявлением эффекта Ребиндера.

Действие адсорбционно-активной среды на деформируемый полимер резко изменяет также картину его структурных перестроек [5, 6]. Вместо монолитной шейки, образующейся при деформировании полимера на воздухе, появляются микротрешины, имеющие специфическую структуру, что придает полимеру необычные свойства [5, 7, 8]. Эти закономерности были обнаружены при исследовании механических свойств стеклообразных полимеров, но можно полагать, что они имеют общий характер. В данной работе проведено сравнительное исследование влияния жидкых адсорбционно-активных сред на механические свойства двух полимеров: аморфного стеклообразного ПЭТФ и кристаллического полимера, находящегося при температуре испытаний выше температуры стеклования — изотактического ПП.

В работе использовали промышленные пленки неориентированного аморфного ПЭТФ толщиной 800 мкм. Пленки изотактического ПП толщиной 150–200 мкм получали формованием из расплава (температура расплава 220°, температура кристаллизации 0°) с последующим отжигом при 150° в течение 2 ч.

Механические испытания полимеров при деформировании на воздухе и в контакте с жидкими средами проводили на динамометре, конструкция которого описана в работе [9], при постоянной скорости растяжения 1,67 мм/мин. В качестве жидких сред применяли растворы спиртов алифатического ряда в воде. Использованные в работе низкомолекулярные жидкости практически не вызывают набухания ПЭТФ и ПП. Величину усадки ПП после его деформирования на воздухе и в контакте с жидкими средами рассчитывали по формуле $\varepsilon = \frac{l' - l''}{l' - l_0} \cdot 100\%$, где l_0 — исходная длина образца

полимера, l' — длина образца после его растяжения до определенной степени удлинения, l'' — длина образца после усадки. Все эксперименты были проведены при комнатной температуре.

Вопрос о механизме действия жидких сред на механические свойства полимеров до сих пор не является решенным в полной мере несмотря на многочисленные исследования [10, 11]. Это обусловлено, в частности, отсутствием надежных критериев, позволяющих однозначно определить вид действия жидкой среды. Однако в работах Синевича, Бакеева и др. [3, 4] такой критерий был установлен для случая испытания полимеров в водных растворах низших алифатических спиртов. Оказалось, что зависимость предела вынужденной эластичности полимера σ_{av} от концентрации спиртов подчиняется известному адсорбционному правилу Дюкло — Траубе. Естественно, что в этом случае с полным основанием можно говорить об адсорбционном действии жидкости на механическое поведение полимера.

Используя подход, развитый в работах [3, 4], нами было проведено сравнительное исследование влияния водных растворов низших алифатических спиртов на механические свойства ПЭТФ и ПП. Основные результаты этого исследования представлены на рис. 1, где приведены зависимости σ_{av} , напряжение стационарного развития деформации σ_{st} и средней скорости роста микротрешин v_p в процессе холодной вытяжки полимера в жидкой среде, которая рассчитывается по методике, описанной в работе [12], от мольной концентрации спирта в воде. Хорошо видно, что, значения σ_{av} обоих полимеров в водных растворах спиртов снижаются согласно правилу Дюкло — Траубе, т. е. действие каждого следующего гомолога оказывается эффективнее предыдущего в ~3 раза.

Однако оказывается, что не только зависимости $\sigma_{av}=f(c)$ подчиняются правилу Дюкло — Траубе. Как следует из рис. 1, этому же правилу подчиняется и напряжение стационарного развития деформации σ_{st} обоих полимеров. Другими словами, не только инициирование пластической деформации полимера, но и ее развитие в стационарных (установившихся) условиях в сильнейшей степени определяется поверхностными явлениями, в первую очередь понижением межфазной поверхностной энергии полимера.

Еще одна важнейшая характеристика полимера, определяющая вид его кривой растяжения — скорость роста микротрешин в полимерах при

их одноосном растяжении с постоянной скоростью в адсорбционно-активной жидкости — также подчиняется правилу Дюкло — Траубе. Это обстоятельство прямо свидетельствует о том, что динамическое развитие зоны пластической деформации в полимере (микротрешины) также в значительной степени определяется взаимодействием полимер — жидккая среда. Это общее явление, не зависящее ни от фазового, ни от физического состояния полимера.

Остановимся теперь на основных отличиях действия использованных жидкых сред на столь отличающиеся полимеры, как ПЭТФ и ПП. Первое, что необходимо отметить, — это значительно меньшую скорость роста

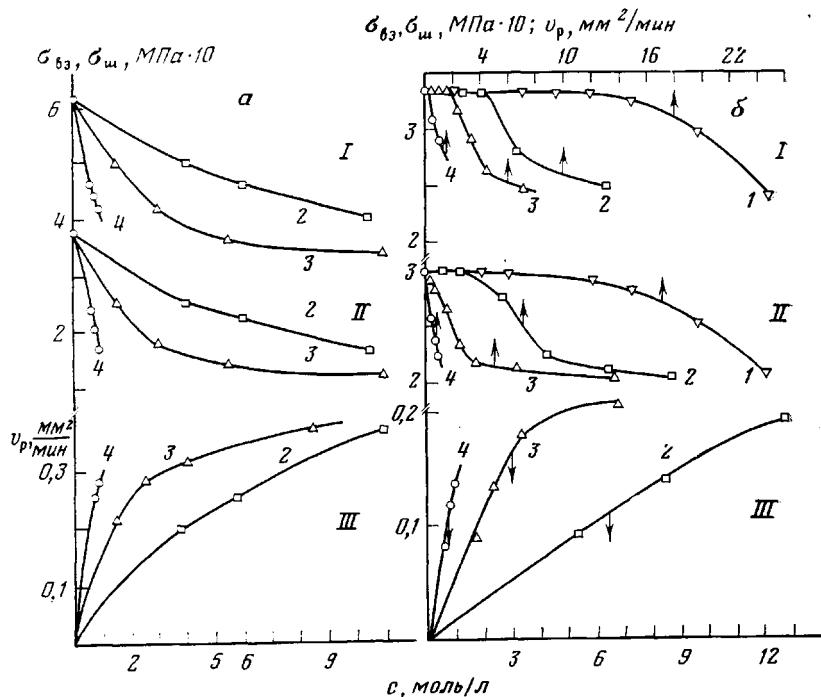


Рис. 1. Зависимость предела вынужденной эластичности σ_{wz} (I), напряжения стационарного развития деформации σ_w (II) и средней скорости роста микротрещин v_p (III) ПЭТФ (а) и ПП (б) при их деформации в водных растворах метанола (1), этанола (2), *n*-пропанола (3) и *n*-бутанола (4) от мольной концентрации раствора. Скорость растяжения 1,67 мм/мин

микротрещин в ПП по сравнению с ПЭТФ, хотя условия растяжения (скорость, температура, состав жидких сред) в обоих случаях были одинаковы. Очевидно, что наблюдаемое различие может быть связано с различным уровнем напряжения, которое запасается материалом в процессе его деформации. Как видно (рис. 1) механические показатели ПП значительно хуже, чем ПЭТФ. Зависимость скорости роста микротрещин от величины приложенного напряжения наблюдали и раньше в условиях ползучести [13]. Таким образом, несмотря на общность рассматриваемого явления, природа полимера также оказывает значительное влияние на его механическое поведение в жидких средах.

Еще одно различие двух полимеров заключается в том, что на зависимости σ_{wz} и σ_w для ПП от концентрации водных растворов спиртов наблюдаются достаточно четко выраженные «ступеньки», т. е. имеется интервал концентраций, в котором добавление спирта в воду практически не ухудшает механических характеристик полимера. Такие же «ступеньки» ранее наблюдали в работе [14] на примере атактического ПС. Отметим,

что длина ступеньки для различных спиртов неодинакова и уменьшается с увеличением длины углеводородного радикала спирта, т. е. с увеличением его поверхностной активности [15]. Интересно, что предельная концентрация спирта с которой начинается заметное снижение $\sigma_{\text{вз}}$ и $\sigma_{\text{ш}}$, также подчиняется правилу Дюкло – Траубе. Для выяснения причин обнаруженного явления была изучена обратимость деформации образцов ПП, деформированных в водных растворах алифатических спиртов. Ранее [5, 6] было показано, что при растяжении полимеров в адсорбционно-активных средах коренным образом изменяется механизм их деформации. Как уже отмечалось, холодная вытяжка полимера осуществляется в этом случае без образования монолитной шейки путем перехода полимера в

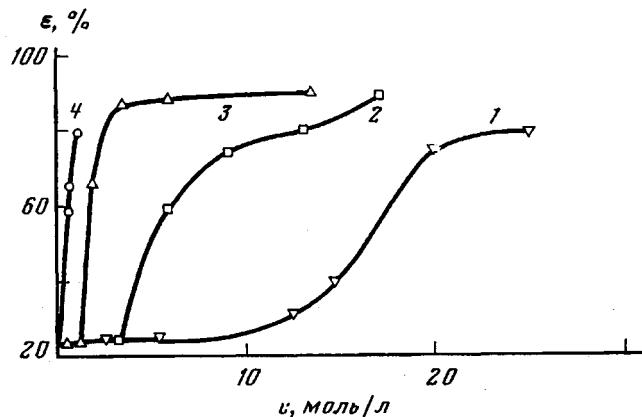


Рис. 2. Зависимость величины обратимой деформации ϵ для ПП после его растяжения в водных растворах метанола (1), этанола (2) *n*-пропанола (3) и *n*-бутанола (4) от концентрации раствора

ориентированное фибриллизованное состояние внутри специфических микротрецин. Поскольку очень тонкие (~ 100 Å) фибриллярные образования в такой структуре разобщены, полимер приобретает ряд необычных свойств, подробно описанных ранее [5–8]. Одно из таких свойств – обратимость большой деформации, что однозначно свидетельствует об изменении механизма деформации.

На рис. 2 представлена зависимость величины обратимой деформации образцов ПП, растянутых в водных растворах алифатических спиртов на 200%. Хорошо видно, что пока концентрация каждого из спиртов не превысит значение, при котором начинается резкое ухудшение механических характеристик полимера, величина обратимой деформации невелика и равна обратимой деформации ПП при его растяжении на воздухе с образованием шейки. При этих концентрациях образцы деформированного полимера внешне ничем не отличаются от образцов, деформированных на воздухе, и имеют четко выраженную шейку. Однако после достижения некоторой концентрации спирта в воде, которая для каждого из спиртов отчетливо видна на рис. 1, б и 2, механическое поведение полимера резко изменяется. В образцах при деформации не образуется шейка, а возникают и растут специфические микротрецины [5, 6]. Это обстоятельство имеет два следствия. Во-первых, происходит заметное ухудшение механических характеристик полимера в соответствии с правилом Дюкло – Траубе и, во-вторых, резко возрастает обратимость деформации по причинам, подробно рассмотренным в работе [5] (рис. 2). Таким образом, появление «ступеньки» на зависимостях $\sigma_{\text{вз}}$ и $\sigma_{\text{ш}}$ от концентрации водных растворов низших спиртов определяется изменением механизма деформации полимера, связанным с уменьшением поверхностной активности окружающей жидкой среды. Естественно, что длина «ступеньки» должна

быть больше у менее адсорбционно-активных жидкостей, что и наблюдается в экспериментах (рис. 1). Из представленных данных следует, что переход от одного вида деформации (путем развития шейки) к другому (путем развития микротреции) определяется, в частности, поверхностной активностью жидкой среды.

Таким образом, представленные экспериментальные данные позволяют заключить, что адсорбционное влияние жидких сред на механическое поведение полимеров имеет общий характер и не зависит от фазового или физического состояния полимера. Тем не менее природа полимера вносит важные особенности в процесс деформации полимера в адсорбционно-активной среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перцов Н. В., Мухаммед Я., Борисова Ф. Н., Козлов П. В. Физ.-хим. механика материалов, 1972, т. 8, № 2, с. 37.
2. Narisawa I. J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 10, № 9, p. 1789.
3. Синевич Е. А., Огородов Р. П., Бакеев Н. Ф. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 6, с. 1383.
4. Рыжков А. А., Синевич Е. А., Валиотти Н. Н., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 3, с. 212.
5. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1610.
6. Волынский А. Л., Алекскеров А. Г., Гроховская Т. Е., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2114.
7. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 201.
8. Гроховская Т. Е., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2112.
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. Kambour R. P. Macromolec. Revs., 1973, v. 7, p. 1.
11. Тынный А. Н. Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред. Киев: Наукова думка, 1975.
12. Волынский А. Л., Шитов Н. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 978.
13. Williams J. G., Marshall G. P., Graham I., Zichy L. Pure Appl. Chem., 1974, v. 39, № 2, p. 275.
14. Рыжков А. А., Синевич Е. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1626.
15. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. 2-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1976.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10.II.1981

УДК 541(64+24):539.3

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИЭТИЛЕНА НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛОС СБРОСА

Марихин В. А., Мясникова Л. П., Пельцбауэр З.

В предыдущей работе [1] нами было показано, что в процессе ориентации линейного ПЭ на последних этапах вытяжки возникают многочисленные полосы сброса, которые приводят к прекращению вытяжки и разрыву образца. Было высказано предположение [1], что полосы сброса возникают в результате появления при больших степенях вытяжки λ зародышевых субмикроскопических трещин размером в сотни Å и последующего зарождения полос сброса в результате резкого излома микрофибрилл под действием сжимающих усилий энтропийного происхождения, освобождающихся в напряженных микрофибриллах после появления в них субмикротрещин.