

УДК 541.64:539.3

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ЖИДКИХ СРЕД НА ОБРАЗОВАНИЕ МИКРОТРЕЩИН В ДЕФОРМИРУЕМЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИОЛЕФИНАХ

*Ефимов А. В., Бондарев В. В., Козлов П. В.,  
Бакеев Н. Ф.*

Исследовано влияние 25 органических жидкостей на напряжение, при котором образуются микротрешины, в деформируемых образцах изотактического ПП и ПЭ высокой плотности. Величина этого напряжения определяется как способностью жидкости снижать поверхностную энергию полимера, так и эффективностью ее пластифицирующего воздействия на полимер. Напряжение образования микротрешина уменьшается по мере уменьшения разницы в параметрах растворимости полимера и жидкости, а также по мере уменьшения параметра Флори – Хаггисса.

В настоящее время большое внимание уделяют влиянию жидких сред на механические характеристики полимеров [1–5]. Хорошо известно, что воздействие жидких сред может вызвать значительное снижение механических характеристик полимеров. Установлено, что изменение механических свойств стеклообразных полимеров при совместном действии напряжений и жидких сред обусловлено образованием специфических микротрешиин [4–6]. Стенки таких микротрешиин соединяют тяжи ориентированного материала толщиной несколько сотен ангстрем, которые разделены пустотами размерами того же порядка. Образование таких микротрешиин предшествует, как правило, процессу разрушения полимера под действием жидкой среды [4–6].

В работах [7, 8] было показано, что образование микротрешиин происходит при деформировании кристаллических полимеров (например, ПЭ, ПП) в активных средах. Механизм влияния жидкой среды на процессы образования микротрешиин, несмотря на большое число работ, выполненных в этом направлении, остается во многом неясным. Существуют противоречивые мнения о том, какие параметры среды оказывают решающее влияние на этот процесс. Ряд авторов полагает, что действие жидких сред на стеклообразные полимеры обусловлено понижением поверхностной энергии на межфазной границе и является по существу проявлением эффекта Ребиндера [9–11]. Об адсорбционной природе действия жидких сред на стеклообразные полимеры свидетельствуют результаты механических испытаний ПС, а также некоторых других полимеров в водных растворах алифатических спиртов — жидкостях, практически не вызывающих набухания этих полимеров. Оказалось, что зависимость предела вынужденной эластичности  $\sigma_{\text{в.з}}$  ПС от концентрации спиртов подчиняется известному адсорбционному правилу Дюкло — Траубе [9]. В то же время облегчение процессов образования микротрешиин в присутствии совместимых с полимером жидкостей объясняют исключительно эффектом пластификации [4, 6]. В пользу справедливости этого механизма, по мнению авторов ряда работ, свидетельствует наблюдаемая корреляция между величиной напряжения или деформации, при которых происходит образование микротрешиин, и параметрами растворимости жидкостей сред [4, 6]. Следует отметить, что исследования такого рода ограничивались стеклообразными полимерами, в то время как кристаллические полимеры в том аспекте мало исследованы.

В данной работе проведено систематическое изучение механизма действия широкого круга жидкостей сред на механические свойства кристаллических полимеров: ПЭ высокой плотности (ПЭВП) и изотактического ПП

(ИПП). Предпринята попытка связать эффективность действия сред с параметрами, характеризующими молекулярную природу жидкости, а также с параметрами, характеризующими взаимодействие кристаллического полимера с жидкой средой.

В работе использовали пленки ИПП и ПЭВП. Условия получения образцов описаны ранее [7, 8]. Было исследовано влияние 25 органических жидкостей на деформацию кристаллических полимеров. Механические испытания полимеров на воздухе и в контакте с жидкими средами осуществляли с помощью динамометра, конструкция которого описана в работе [12]. Образцы для механических испытаний готовили в виде лопаток с длиной рабочей части 10 мм и шириной 4,6 мм. Скорость растяжения 1,67 мм/мин. Испытания проводили при 20°. Перед проведением механических испытаний образцы полимеров выдерживали в соответствующей жидкой среде до

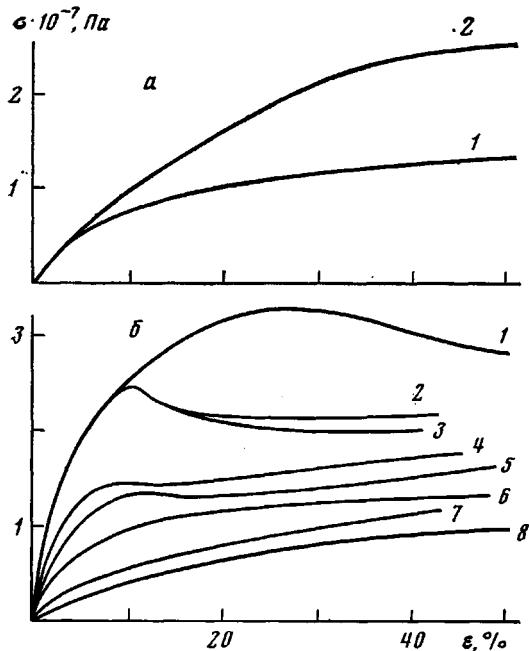


Рис. 1. Кривые напряжение – деформация, полученные (а) при растяжении ИПП в додекане (1) после предварительного набухания полимера в этой же жидкости и на воздухе (2) после предварительного набухания в додекане, а также деформационные кривые (б), полученные на воздухе (1), в метаноле (2), ацетоне (3), метилэтилкетоне (4), этилацетате (5), дихлорэтане (6), *n*-гептане (7), четыреххлористом углероде (8)

достижения равновесной степени набухания. Изменение удельного объема (в процентах) определяли по изменению геометрических размеров образцов ИПП в процессе растяжения этого полимера в жидких средах

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{lS - l_0S_0}{l_0S_0} \cdot 100\%,$$

где  $l_0, S_0$  – длина рабочей части образца полимера и площадь его поперечного сечения до растяжения;  $l, S$  – длина рабочей части и площадь поперечного сечения образца после его деформирования до определенной степени удлинения. Величину равновесного набухания ИПП и ПЭВП в жидких средах определяли весовым методом, а также по изменению линейных размеров пленок кристаллических полимеров, выдержанных несколько суток в соответствующей жидкости при 20°.

Момент зарождения микротреции при деформировании кристаллических полимеров в жидких средах, не вызывающих их набухания, определяли визуально. Микротреции, возникающие при деформировании кристаллических полимеров в жидких средах, способных вызывать заметное набухание этих полимеров, не удается наблюдать невооруженным глазом, а также с помощью оптического микроскопа. В этом случае напряжение, при котором происходит образование микротреций  $\sigma_t$ , определяли из сравнения деформационных кривых пластифицированного кристаллического полимера на воздухе и в жидкой среде. Рис. 1, а иллюстрирует определение  $\sigma_t$  образцов ИПП, деформируемых в додекане. Ранее было установлено, что деформирование кристаллического полимера, предварительно набухшего до равновесия в жидкой

**Характеристики взаимодействия ПЭВП и ИПП с низкомолекулярными жидкостями**

Образец, №	Жидкость	Параметры растворимости, жидкости, $\delta$ , $10^{-3} \text{Дж}^{1/2}/\text{м}^{3/2}$				Степень набухания (об. %)		$\chi_1$	$\chi_2$
		$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta_a^2$	ПЭВП	ИПП		
1	Четыреххлористый углерод	17,7	0	0	0	7,35	22,6	0,37	0,17
2	Циклогексан	16,8	0	0	0	7,2	—	—	—
3	н-Гептан	15,1	0	0	0	5,7	15,8	0,56	0,23
4	н-Гексан	14,8	0	0	0	5,6	—	—	—
5	н-Декан	15,7	0	0	0	5,3	13,5	—	0,28
6	н-Додекан	18	0	0	0	5,1	10,4	—	0,24
7	Бензол	18,3	1,02	2,05	5,24	5,7	—	—	—
8	Толуол	18,1	1,47	2,05	6,36	6,5	—	—	—
9	Дибутиловый эфир	14,8	2,4	4,3	24,5	4,1	10	—	—
10	Диэтиловый эфир	14,4	2,87	5,12	34,4	4,6	—	—	—
11	Хлороформ	17,7	3,08	5,74	42,4	6,7	15	0,74	—
12	Бутилэтилкетон	15,5	5,07	4,1	42,5	2,6	6,1	1,19	—
13	Дихлорэтан	18,3	2,66	7,77	67,4	—	5,63	—	1,26
14	Диоксан	19,1	1,84	7,38	57,8	2,3	—	—	—
15	Хлористый метилен	18,3	6,35	6,15	78	4,5	—	1,02	—
16	Метилэтилкетон	16	9	5,12	107	1,8	3,75	1,59	1,58
17	Этилацетат	15,2	5,3	9,2	113	1,9	4,8	1,53	1,26
18	Пиридин	19	8,8	5,95	113	1,8	—	—	—
19	Ацетон	15,5	10,5	7	158	1,1	1,5	1,98	2,34
20	Бутанол	16	5,74	15,8	283	—	2,3	—	2,12
21	изо-Пропанол	15,8	6,1	16,4	307	—	—	—	—
22	ДМФ	17,5	13,7	11,3	316	0,45	—	—	—
23	н-Пропанол	15,9	6,8	17,4	349	0,7	0,7	—	2,4
24	Этанол	15,8	8,8	19,5	458	0,35	0,35	—	—
25	Метанол	15,3	22,4	22,4	640	0,25	0,2	—	—

среде в контакте с этой же средой, осуществляется при существенно более низких напряжениях по сравнению с деформированием набухшего в жидкой среде кристаллического полимера на воздухе [8]. Было показано, что этот эффект обусловлен образованием микротрещин при растяжении пластифицированного кристаллического полимера в контакте с жидкой средой, в то время как деформация пластифицированного полимера на воздухе происходит без нарушения сплошности материала. Как видно из рис. 1, начальные участки деформационных кривых образцов ИПП, пластифицированных додеканом, при деформировании на воздухе и в жидкой среде совпадают. Напряжение  $\sigma_t$  соответствует моменту отклонения деформационной кривой пластифицированного полимера в додекане от соответствующей кривой пластифицированного полимера на воздухе.

Прежде чем перейти к анализу влияния жидких сред на механические свойства кристаллических полимеров, охарактеризуем взаимодействие ПЭВП и ИПП с используемыми в работе жидкостями. Одним из факторов, определяющих изменение механических свойств кристаллических полимеров при их деформировании в жидких средах, является эффект пластификации, который в свою очередь должен определяться величиной равновесного набухания кристаллического полимера в жидкой среде. Значения равновесного набухания ПЭВП и ИПП в ряде жидких сред представлены в таблице. Данные по набуханию кристаллических полимеров были использованы для расчета параметра Флори – Хаггинса  $\chi$ , характеризующего средство жидких сред по отношению к полимеру. Предполагается, что для ПЭВП и ИПП выполняется соотношение Флори – Ренера, выведенное ранее для набухания спицовых эластомеров и модифицированное в работе [13] для случая набухания кристаллических полимеров

$$-\ln \varphi_1 - (1 - \varphi_1) = \chi (1 - \varphi_1)^2 + \frac{\rho_a V_m}{M_c} (1 - \varphi_1), \quad (1)$$

где  $\chi$  – параметр Флори – Хаггинса,  $\varphi_1$  – объемная доля пластификатора, сорбированного полимером в расчете на аморфную часть полимера,  $\rho_a$  – плотность аморфной части полимера,  $M_c$  – молекулярная масса отрезка цепи, расположенного в аморфной области между двумя кристаллитами;

$V_m$  — мольный объем низкомолекулярного компонента. Значение  $M_c$ , необходимое для расчета  $\chi$  по уравнению (1), для ИПП было определено из независимых опытов по сорбции паров четыреххлористого углерода этим полимером по методу, описанному в работе [13]. Величина  $M_c$  для ИПП, определенная этим способом, составляет 640. Для ПЭВП было принято значение  $M_c=500$ , рассчитанное в работе [14] для ПЭВП по данным рентгеноструктурного анализа. Параметры взаимодействия ПЭВП и ИПП с низкомолекулярными жидкостями (соответственно  $\chi_1$  и  $\chi_2$ ), рассчитанные по уравнению (1), приведены в таблице.

Предварительную оценку совместимости компонентов можно провести сравнением параметра растворимости полимера и жидкой среды [15]. Известно, что для неполярных веществ растворимость компонентов в первом приближении обратно пропорциональна разности  $\delta_p - \delta_a$  [15], где  $\delta_p$ ,  $\delta_a$  — параметры растворимости Гильдебранда полимера и жидкости соответственно. Однако во многих случаях использование параметра растворимости Гильдебранда не позволяет точно предсказать совместимость компонентов [16]. В ряде работ было показано, что более предпочтительным для предсказания совместимости широкого круга полярных и неполярных веществ является использование двух и более параметров растворимости, учитывающих различные типы взаимодействия (дисперсионное, полярное и водородную связь) [16–18]. Предложено, например, применять обобщенный параметр  $\delta$ , представляющий сумму трех параметров  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ , относящихся соответственно к дисперсионному, диполь-дипольному взаимодействиям и водородной связи:  $\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2}$ ,  $\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_a^2}$ , где  $\delta_a$  — параметр, учитывающий полярное взаимодействие. Значения этих параметров для использованных в работе жидкостей, заимствованные из работы [18], также представлены в таблице. ПЭВП и ИПП — неполярные полимеры, поэтому можно принять для них  $\delta_a \approx 0$ . Поскольку, как это видно из таблицы, значения параметров дисперсионного взаимодействия  $\delta_d$  для использованных в работе веществ незначительно отличаются друг от друга, величина растворимости жидкостей в ПЭВП или ИПП в первую очередь определяется величиной  $\delta_a$  соответствующей жидкости. Действительно, величина равновесного набухания кристаллических полимеров в жидких средах закономерно уменьшается с ростом величины  $\delta_a$ . Таким образом, использование параметров растворимости позволяет провести достаточно точную сравнительную оценку совместимости низкомолекулярных жидкостей с ПЭВП и ИПП. Другим фактором, определяющим изменение механических характеристик полимеров при их нагружении в жидких средах, является способность последних снижать поверхностную энергию полимера. Оценить величину поверхностной энергии на границе раздела полимер — среда, можно, например, по уравнению

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4 \frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - 4 \frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p}, \quad (2)$$

где  $\gamma_{12}$  — величина поверхностной энергии на границе раздела полимер — жидкость,  $\gamma_d$  и  $\gamma_p$  — дисперсионная и полярная составляющие поверхностной энергии вещества, так что  $\gamma^d + \gamma^p = \gamma$ . Вклад полярной составляющей в общую величину поверхностной энергии можно оценить, используя параметры растворимости по уравнению  $\gamma^p/\gamma = (\delta_a/\delta)^2$ , где  $\delta_a$  — параметр, учитывающий полярное взаимодействие,  $\delta$  — суммарный параметр растворимости [19].

Как видно из приведенных соотношений, величина межфазного натяжения тем меньше, чем меньше разность поверхностного натяжения и полярности двух фаз. Действительно, расчет  $\gamma_{12}$  для систем ПЭВП, ИПП — низкомолекулярные жидкости показывает, что величина межфазной поверхностной энергии уменьшается по мере уменьшения параметра  $\delta_a$ . Например, величина межфазной поверхностной энергии, рассчитанная по этим уравнениям (если принять, что величина поверхностного натяжения ИПП 0,035 Дж/м<sup>2</sup> [19, 20]), составляет для систем ИПП — углеводороды 0,005 Дж/м<sup>2</sup>, а для систем ИПП — алифатические спирты — 0,025 Дж/м<sup>2</sup>.

Следует отметить, что все используемые нами жидкости в той или иной степени вызывают набухание кристаллических полимеров, что не учитывали при расчете  $\gamma_{12}$  по формуле (2). Сорбция низкомолекулярной жидкости кристаллическим полимером приведет к уменьшению разности поверхностного натяжения и полярности двух фаз. Это должно привести к некоторому дополнительному снижению  $\gamma_{12}$  по сравнению с величиной, рассчитанной по уравнению (2). Величина этого дополнительного уменьшения  $\gamma_{12}$  тем больше, чем больше величина набухания кристаллического

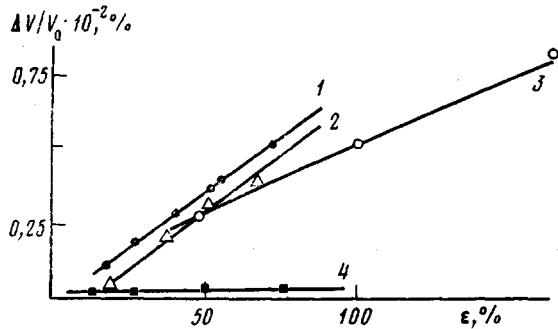


Рис. 2. Зависимость приращения удельного объема от величины относительной деформации полимера при растяжении ИПП, набухшего предварительно в додекане в контакте с этой же средой (1); набухшего в додекане в контакте с ацетоном (2) или в метиловом спирте (3); набухшего в додекане при деформации на воздухе (4)

полимера в жидкой среде. Поэтому для систем ПЭВП, ИПП — низкомолекулярные жидкости величина межфазной поверхностной энергии уменьшается по мере уменьшения параметра  $b_a$  жидкости. Соответственно происходит уменьшение  $\gamma_{12}$  по мере увеличения равновесного набухания кристаллического полимера в жидкой среде или же по мере уменьшения величины параметра Флори — Хаггиса.

Рассмотрим теперь изменение механических свойств кристаллических полимеров при их деформировании в жидких средах различной химической природы. Такое рассмотрение проведем вначале для ИПП. На рис. 1, б представлены типичные изотермы деформации пленок ИПП в некоторых жидких средах. Как видно, существенно снижается уровень напряжений, при котором происходит деформирование полимера, причем величина снижения зависит от природы жидкой среды. Использованные нами в работе жидкие среды можно условно разбить на две группы: жидкости, вызывающие набухание полимера, и жидкости, практически не вызывающие набухание ИПП (к последней группе можно отнести среды, растворимость которых в полимере не превышает 1–2%, например алифатические спирты, ацетон, ДМФ). При деформировании ИПП в контакте с жидкими средами второй группы не происходит снижения модуля полимера, а величина снижения  $\sigma_{b,a}$  составляет 15–20%; уменьшается также весьма значительно деформация, соответствующая  $\sigma_{b,a}$  (рис. 1, б). Действие таких сред на деформируемый кристаллический полимер резко изменяет картину его структурных перестроек [8]. Как и в случае стеклообразных полимеров [5], вместо образования монолитной шейки, наблюдавшейся при растяжении ИПП на воздухе, происходит образование микротрещин шириной порядка нескольких десятков микрон. Снижение  $\sigma_{b,a}$ , наблюдаемое при растяжении ИПП в таких средах, обусловлено зарождением и прорастанием через все поперечное сечение образца микротрещин. Образование микротрещин подтверждается изменением удельного объема ИПП в процессе его растяжения в среде метанола — жидкости, не вызывающей набухания ИПП (т. е. инертной в этом смысле по отношению к ИПП жидкости). В этом случае, как видно из рис. 2 (кривая 3), возрастает удельный объем полимера при деформировании, что свидетельствует об

образовании микротрещин. Как известно, деформация ИПП на воздухе не сопровождается значительным изменением удельного объема образца.

Ранее нами было подробно исследовано изменение механических характеристик ИПП при деформировании полимера в контакте с водными растворами алифатических спиртов — жидкостями, инертными по отношению к ИПП [8]. Было показано, что изменение механических характеристик ИПП (в частности,  $\sigma_{v,z}$  полимера) при переходе от раствора одного гомолога к другому происходит в соответствии с известным правилом Диукло — Траубе, свидетельствующим об адсорбционной природе действия таких сред на кристаллический полимер. Можно полагать, что аналогичное действие оказывают на ИПП другие инертные по отношению к полимеру жидкости, такие, как ацетон или ДМФ. Рассмотрим теперь закономерности изменения механических характеристик ИПП при его деформировании в контакте с жидкими средами, вызывающими заметное набухание полимера и тем самым способными оказывать на него пластифицирующее действие. К этой группе сред относятся алифатические и ароматические углеводороды, сложные эфиры и другие жидкости. При деформировании ИПП в контакте с пластифицирующими средами происходит снижение модуля упругости полимера; на деформационных кривых ИПП в контакте со средами, вызывающими значительное набухание полимера, часто отсутствует пик перенапряжений, при этом сама кривая характеризуется резким перегибом. Жидкие среды этой группы оказывают более сильное действие на ИПП, если судить об этом действии по величине снижения  $\sigma_{v,z}$  (рис. 1, б). Как и в рассмотренном выше случае инертных жидкостей, деформация ИПП во всех исследованных нами пластифицирующих средах сопровождается образованием микротрещин. Образование микротрещин подтверждается данными, показывающими значительное возрастание удельного объема образца ИПП при его деформировании в контакте с пластифицирующей жидкостью, например, при растяжении ИПП в додекане (рис. 2, кривая 1). Следует отметить, что микротрещины, возникающие при деформировании кристаллических полимеров в жидких пластифицирующих средах, не удается наблюдать невооруженным глазом, а также с помощью оптического микроскопа. Это обусловлено, по-видимому, небольшими размерами микротрещин, а также близостью показателей преломления полимера и жидкости, заполняющей микротрешины.

Рассмотрим факторы, определяющие напряжение образования микротрещин при деформировании кристаллических полимеров в жидких пластифицирующих средах. Как было показано ранее и как следует из данных по изменению удельного объема полимера в процессе его растяжения (рис. 2, кривая 4), деформация предварительно пластифицированных кристаллических полимеров на воздухе не сопровождается существенным изменением удельного объема полимера. В этом случае не происходит образования микротрещин, а преобладает деформация без нарушения сплошности материала. Процесс образования микротрещин становится возможным лишь в том случае, если пластифицированный образец кристаллического полимера в процессе растяжения контактирует с жидкой фазой (рис. 2, кривая 1). При этом было также установлено, что  $\sigma_{v,z}$  образцов кристаллических полимеров, предварительно набухших в жидкой среде и деформируемых в контакте с этой же средой, существенно меньше  $\sigma_{v,z}$  предварительно пластифицированных кристаллических полимеров, деформируемых на воздухе [8]. Эти результаты свидетельствуют о том, что образование микротрещин при растяжении кристаллических полимеров в пластифицирующих средах, как и в случае инертных по отношению к полимеру жидкостей, обусловлено снижением поверхностной энергии полимера. Можно поэтому полагать, что напряжение образования микротрещин в образцах ИПП, деформируемых в таких средах, определяется способностью жидкой среды снижать поверхностную энергию полимера. В то же время, поскольку используемые в работе жидкые среды вызывают ограниченное набухание ИПП, естественно допустить, что на-

пряжение образования микротреции в полимере, деформируемом в таких средах, определяется также и эффектом пластификации.

Рассмотрим более подробно влияние этого фактора на напряжение, при котором происходит образование микротреции в кристаллических полимерах, деформируемых в пластифицирующих средах. Для этого сопоставим  $\sigma_t$  образцов ИПП, деформируемых в разных жидкых средах, с эффективностью пластифицирующего действия этих жидкостей. Эффект пластификации оценивали по изменению  $\sigma_{v.e}$  и модуля упругости  $E$  образцов ИПП, деформируемых на воздухе, при введении в полимер низкомолеку-

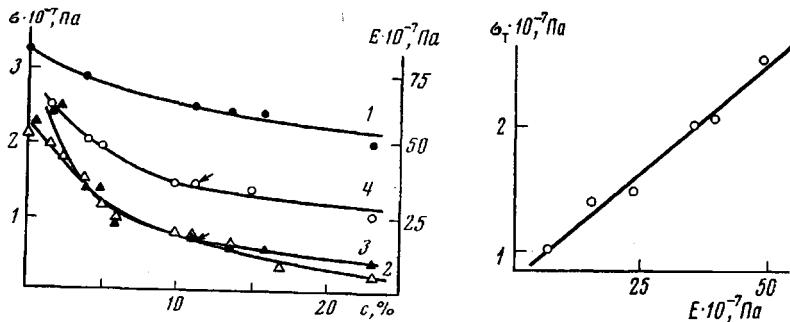


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость механических характеристик ИПП от концентрации с низкомолекулярного компонента в полимере: предела вынужденной эластичности (1) и модуля (2) ИПП, деформируемого на воздухе; напряжения, при котором происходит образование микротреции в образцах ИПП, деформируемых в жидких средах различной химической природы (3), напряжения, при котором происходит образование микротреции в образцах ИПП, деформируемых в ацетоне (4)

Рис. 4. Связь между напряжением, при котором происходит образование микротреции, и модулем упругости пластифицированного ИПП, деформируемого в ацетоне

лярных веществ. На рис. 3 представлены зависимости  $\sigma_{v.e}$  (рис. 3, кривая 1) и модуля упругости (рис. 3, кривая 4) ИПП от объемной концентрации введенного в полимер пластификатора. Напомним, что низкомолекулярные вещества вводили в полимер выдерживанием пленок ИПП в разных жидкых средах до достижения равновесной степени набухания. Как видно из рис. 3, эффективность пластифицирующего действия жидкости, если судить об этом действии по величине снижения  $\sigma_{v.e}$  или  $E$  ИПП, определяется объемной концентрацией низкомолекулярного вещества в полимере. Введение низкомолекулярного компонента в кристаллический полимер приводит к более сильному относительному уменьшению  $E$ , чем  $\sigma_{v.e}$ . Оказалось также, что в области небольших концентраций низкомолекулярного вещества в полимере (0–5%) происходит более сильное уменьшение  $E$  в расчете на единицу введенного пластификатора, чем в области более высоких содержаний пластификатора.

На рис. 3, кривая 3 представлена зависимость  $\sigma_t$  в образцах ИПП, деформируемых в жидкых средах разной химической природы, от объемной концентрации низкомолекулярных веществ, сорбированных полимером. Как видно, эффективность действия среды (если судить об этом действии по величине  $\sigma_t$ ) возрастает по мере увеличения степени набухания полимера в соответствующей жидкости. Однако при таком сопоставлении не удается выявить влияние пластификации на  $\sigma_t$ , поскольку переход от более полярных сред к менее полярным, в контакте с которыми проводили деформирование ИПП, сопровождается не только увеличением степени набухания полимера в жидкости, но и уменьшением поверхностной энергии на границе полимер – среда. Уменьшение величины этого параметра должно сопровождаться уменьшением  $\sigma_t$ .

Для выявления влияния пластификации на способность кристаллических полимеров образовывать микротреции при нагружении в жидких средах были определены  $\sigma_t$  образцов ИПП, набухших до равновесия в разных жидких средах и деформируемых в ацетоне – инертной жидко-

сти по отношению к ИПП. Можно полагать, что в этих экспериментах величина межфазной поверхностной энергии будет оставаться практически постоянной. Действительно, введение относительно небольших количеств неполярных низкомолекулярных веществ в ИПП не должно приводить к значительному изменению величины поверхностной энергии полимера на границе с жидкой средой, в данном случае с ацетоном. Оказалось, что деформация пластифицированных образцов ИПП в ацетоне, как и деформация непластифицированного полимера в этой жидкой среде, осуществляется путем возникновения и роста специфических микротрещин. Об этом, в частности, свидетельствует наблюдаемое значительное

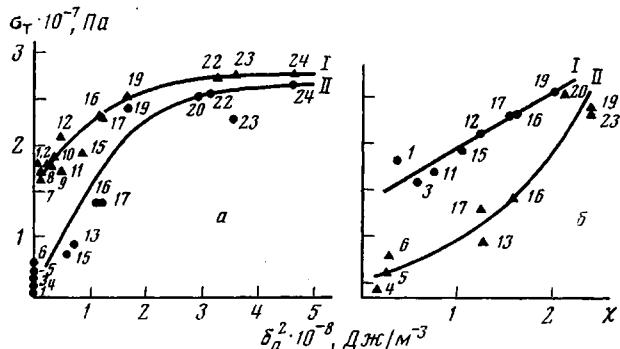


Рис. 5. Зависимость напряжения, при котором происходит образование микротрещин в образцах ПЭВП (I) и ИПП (II), деформируемых в жидких средах, от величины  $\delta_2^2$  (а) и параметра  $\chi$  (б). Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице

возрастание удельного объема образца ИПП, содержащего 10,5% додекана, деформируемого в ацетоне (рис. 2, кривая 2). На рис. 3 (кривая 4) представлена зависимость  $\sigma_t$  пластифицированных образцов ИПП, деформируемых в ацетоне, от концентрации введенного в полимер низкомолекулярного компонента. Как видно, происходит закономерное уменьшение  $\sigma_t$  по мере увеличения концентрации пластификатора в полимере от значения  $2,5 \cdot 10^7$  Па (соответствующего деформированию непластифицированного образца ИПП в ацетоне) до значения  $0,8 \cdot 10^7$  Па (соответствующего деформированию в этой жидкой среде образца ИПП, пластифицированного четыреххlorистым углеродом). При этом в области небольших содержаний пластификатора наблюдали более сильное уменьшение  $\sigma_t$ , нежели в области более высоких концентраций низкомолекулярного компонента. Оказалось также (рис. 4), что изменение  $\sigma_t$  образцов ИПП, деформируемых в ацетоне, обусловленное введением низкомолекулярного компонента в полимер, хорошо коррелирует с изменением модуля упругости полимера в результате его пластификации. Как видно из рис. 4, зависимость величины  $\sigma_t$  образцов, деформируемых в ацетоне, от модуля упругости  $E$  пластифицированного ИПП линейна.

Таким образом, представленные выше данные свидетельствуют о том, что величина напряжения, при котором происходит образование микротрещин, уменьшается по мере увеличения концентрации пластификатора в полимере, причем вид зависимости  $\sigma_t$  от концентрации пластификатора определяется зависимостью модуля упругости полимера от содержания низкомолекулярного компонента. Как уже упоминалось ранее, одним из параметров определяющих величину напряжения, при котором происходит образование микротрещин, является величина поверхностной энергии на границе полимер — среда. Роль этого параметра отчетливо выявляется, например, при рассмотрении данных, представленных на рис. 3. Как видно из рис. 3 (кривые 3 и 4)  $\sigma_t$  образца ИПП, содержащего 10,5% додекана и деформируемого в додекане, существенно меньше  $\sigma_t$  образца ИПП, содержащего то же количество додекана и деформируемого в ацетоне (соответствующие точки на рис. 3, кривые 3 и 4 показаны стрелками). Это раз-

личие обусловлено более низкой величиной межфазной поверхностной энергии для системы пластифицированный ИПП — додекан по сравнению с соответствующей величиной для системы пластифицированный ИПП — ацетон.

Вернемся теперь к рассмотрению зависимости  $\sigma_t$  от параметров, характеризующих взаимодействие жидкых сред с полимером. На рис. 5, а представлена зависимость величины  $\sigma_t$  образцов ИПП, деформируемых в жидкостях средах разной химической природы, от параметра  $\delta_a^2$  соответствующей жидкой среды, а на рис. 5, б — зависимость величины  $\sigma_t$  от параметра  $\chi$ . Зависимость  $\sigma_t$  от величины равновесного набухания ИПП в жидкой среде, представленная на рис. 3 (кривая 3), была рассмотрена ранее. Как видно, эффективность действия жидкой среды, если судить об этом действии по величине  $\sigma_t$ , закономерно возрастает по мере уменьшения параметров  $\delta_a$  или  $\chi$ , а также по мере увеличения степени равновесного набухания кристаллического ИПП в жидкой среде. Следует подчеркнуть единую зависимость  $\sigma_t$  от вышеупомянутых параметров как для жидкостей, вызывающих заметное набухание ИПП, так и для жидкостей, практически не вызывающих набухания полимера. Аналогичные закономерности наблюдали и при растяжении ПЭВП в жидкостях средах различной химической природы (рис. 5). Наличие такой корреляции обусловлено тем, что при уменьшении  $\delta_a$  или  $\chi$ , т. е. при переходе от более полярных сред к менее полярным, происходит увеличение величины равновесного набухания кристаллического полимера (а следовательно, и увеличение эффекта пластификации) и уменьшение величины межфазной поверхностной энергии. Увеличение же поверхностной активности жидкости и эффективности ее пластифицирующего действия, как было показано выше, сопровождается уменьшением величины напряжения, при котором происходит образование микротрещин. Таким образом, активность жидкой среды, характеризуемая ее способностью облегчать образование микротрещин, определяется как способностью жидкости снижать поверхностную энергию полимера, так и ее пластифицирующим действием на полимер.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тынны А. П. Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред. Киев: Наукова думка, 1975. 206 с.
2. Манин В. Н., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л.: Химия, 1980. 248 с.
3. Перцов Н. В., Мухаммед Я., Борисова Ф. Н., Козлов П. В. Физ.-хим. механика матер., 1972, т. 8, № 2, с. 37.
4. Kambour R. P. J. Polymer Sci. Macromolec. Rev., 1973, v. 7, p. 1.
5. Kambour R. P. J. Appl. Polymer Sci. Appl. Polymer Simposia, 1968, v. 7, p. 215.
6. Kramer E. J. Development Polymer Fracture, 1979, v. 1, p. 55.
7. Ефимов А. В., Мухаммед Я., Шитов Н. А., Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 6, с. 433.
8. Ефимов А. В., Бондарев В. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1690.
9. Синевич Е. А., Огородов Р. П., Бакеев Н. Ф. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 6, с. 1383.
10. Рыжков А. А., Синевич Е. А., Валиотти Н. Н., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 3, с. 212.
11. Ребиндер П. А. В кн.: Физико-химическая механика. М.: Наука, 1979. 389 с.
12. Волынский А. Л., Смирнов В. Д., Сточес Р. Н., Герасимов В. И., Александров А. Г., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 940.
13. Brown H. R. J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1978, v. 16, № 10, p. 1887.
14. Peterlin A. Polymer Engng Sci., 1977, v. 17, № 3, p. 183.
15. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975, с. 15.
16. Тагер А. А., Колмакова Л. К. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 483.
17. Hansen C. M. J. Paint. Technol., 1967, v. 39, № 505, p. 104.
18. Rebenfeld G., Macarewicz P. J., Weigmann H. D., Wilkes G. L. J. Macromolecc. Sci. Rev. Macromolec. Chem., 1976, v. 15, № 2, p. 279.
19. Wu S. J. Macromolec. Sci. Rev. Macromolec. Chem., 1974, v. 10, № 1, p. 1.
20. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 103.

**INFLUENCE OF CHEMICAL NATURE OF LIQUID MEDIA  
ON THE FORMATION OF CRAZES IN STRAINED CRYSTALLINE  
POLYOLEFINES**

***Yefimov A. V., Bondarev V. V., Kozlov P. V., Bakeev N. F.***

**S u m m a r y**

The influence of 25 organic liquids on the stress of the formation of crazes in strained samples of PP and HDPE has been studied. The value of this stress depends both on the capacity of a liquid to decrease the surface energy of a polymer and on the efficiency of its plasticizing action on a polymer. The stress of the formation of crazes is decreased with decreasing of the difference between solubility parameters of polymer and liquid and with decreasing of the Flory-Huggins parameter.