

Таким образом, показано, что озонастойкие вулканизаты на основе БК и СКХ за время, предшествующее появлению трещин, поглощают намного больше озона, чем нестойкие. Разница в озонастойкости и количествах поглотившегося к моменту образования трещин озона, по-видимому, обусловлена молекулярной подвижностью фрагментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Разумовский С. Д., Кефели А. А., Виницкая Е. А., Заиков Г. Е. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 5, с. 1173.
2. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974, с. 264.
3. Достижения науки и технологий в области резины: Сб. статей / Под ред. Зуева Ю. С. М.: Химия, 1969, с. 111.
4. Razumovsky S. D., Zaikov G. E. In: Developments in Polymer Stabilization. L.: Appl. Sci. Publ. Ltd., 1983, v. 6, p. 239.
5. Аначиков М. П. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1982. 19 с.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29.III.1982

УДК 541.64:539.3

ИЗМЕРЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРА В МИКРОФИБРИЛЛАХ ВНУТРИ КРЕЙЗОВ

Синевич Е. А., Быкова И. В., Бакеев Н. Ф.

Деформация полимеров в адсорбционно-активных жидких средах происходит, как правило, путем образования и развития крейзов («трещин серебра»), стенки которых связаны микрофибрillами ориентированного полимера [1, 2]. Ширина возникших крейзов увеличивается вследствие уменьшения размера участков нерастянутого полимера в промежутках между крейзами. При дальнейшем растяжении образовавшийся высокодисперсный материал колапсирует [3]. Растяжение полимера в жидкой среде сопровождается резкими изменениями адсорбционных характеристик [4], проницаемости, усадки при высушивании [2], степени кристалличности [5] и других свойств получаемого материала. Для выяснения механизма этих явлений важны сведения о перестройках микрофибрillлярной структуры крейзов. Данная работа посвящена измерению относительной деформации полимера в микрофибрillах внутри крейза.

Использовали промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ ($M_v=4,3 \cdot 10^4$) толщиной 100 мкм. Для получения кристаллического материала пленку отжигали в течение 1 ч при 468 К в азоте. Образцы в виде двусторонних лопаток с длиной рабочей части $l_0=18,5$ и шириной 5,26 мм растягивали в *n*-пропаноле со скоростью 1 мм/мин на испытательной машине «Инстрон», а затем высушивали на воздухе в свободном состоянии. Для микрофотосъемки образцов в проходящем свете использовали микроскоп «Полам Р-113», а в отраженном — МИН-8 с осветителем ОИ-12.

Скорость растяжения (1 мм/мин) и величина предварительной деформации образца ($\varepsilon=50\%$) были подобраны так, чтобы после растяжения в адсорбционно-активной среде возникшие в образце крейзы были уже микроскопически хорошо различимы, проходили через все поперечное сечение образца, но еще не сливались друг с другом.

Определить деформацию полимера в крейзах по ширине крейзов и промежутков между ними непосредственно на образце, находящемся в жидкой среде после растяжения, затруднительно. Если образец остается под

нагрузкой, то размер и количество крейзов может измениться. Если же образец разгрузить сразу после растяжения, то его длина может значительно (на 10–15%) уменьшиться. Эксперименты по циклическому нагружению показали, что это сокращение связано с релаксационными процессами в крейзах и, следовательно, может существенно влиять на видимый размер крейзов. Еще большие усадки наблюдаются при высушивании таких образцов в свободном состоянии [2]. При изометрической сушке также происходит изменение морфологии образцов: отдельные участки сокращаются за счет вытяжки соседних областей, где могут возникнуть резкие (типа шейки) сужения материала.

Наличие жидкой среды в крейзах и усадка образца не позволяют использовать для определения деформации полимера внутри крейзов способы, основанные на измерении показателя преломления материала [1, 6], а чувствительность рентгенографических методов при невысоких степенях деформации образца оказалась недостаточной. Поэтому была разработана специальная методика для измерения суммарной протяженности тех участков образца, из которых образовывалась микрофибрилляр-

Относительная деформация полимера в крейзах

Образец, №	<i>N</i>	Число снимков	ε_1 , %
1	1343	10	275
2	1309	6	265
3	1449	5	217
4	1383	5	253
5	1386	8	273

ная структура крейзов. Принимая, что вся деформация образца при растяжении в жидкой среде обеспечивается переходом этих участков в ориентированное состояние внутри крейзов, можно определить относительную деформацию ε_1 полимера в крейзах. Упругую составляющую при этом не учитывали.

Вначале на образец через маску (сеточку для электронной микроскопии) наносили в вакууме тонкий слой серебра. Полученные метки (квадратики) с межцентровым расстоянием ~100 мкм почти не отслаивались от полимера в ходе растяжения и не влияли на механические свойства. После деформации в адсорбционно-активной среде и сушки измеряли число крейзов *N* на рабочей части образца, используя микроскоп с окулярным микрометром МОВ-1. Длину рабочей части образцов с крейзами принимали равной 19,3 мм, так как усадка исследуемых образцов при сушке составляла ~92% от заданной деформации. Затем делали серию (пять или более) микроснимков вдоль рабочей части, причем интервалы между областями съемки выдерживали примерно одинаковыми.

Каждый снимок охватывал участок длиной ~1 мм. На нем выбирали базовый отрезок, параллельный оси образца и ограниченный определенным количеством (8–11) меток. Границы крейзов и меток были различимы достаточно четко (рисунок), поэтому суммарную протяженность *a* участков нерастянутого полимера между крейзами на базовом отрезке измеряли прямо на фотоотпечатках с помощью компаратора МИР-12. Исходную длину *b* базового отрезка принимали равной расстоянию между соответствующим количеством меток на недеформированном образце.

Если бы крейзы распределялись по всей рабочей части равномерно, то удлинение базового отрезка при общей деформации образца ε было равно $b\varepsilon = (b-a)\varepsilon_1$. Однако число крейзов *n* на данном базовом отрезке могло отличаться от среднего значения Nb/l_0 . Поэтому при растяжении образца в жидкой среде удлинение базового отрезка, пропорциональное числу имеющихся на нем крейзов, соответствовало величине $\varepsilon nl_0/N$, а средняя деформация полимера внутри крейза

$$\varepsilon_1 = \varepsilon nl_0 / (b-a)N$$

Значения ε_1 , рассчитанные по этой формуле для пяти образцов аморфного ПЭТФ, приведены в таблице.

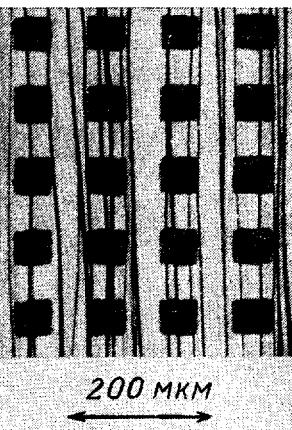
Анализ данных показывает, во-первых, что использованный метод определения позволяет получать хорошую воспроизводимость результатов: среднеквадратичная ошибка составляет менее 10% от полученного среднего значения ε_1 ; кроме того, видно, что съемка в проходящем и в отраженном свете дает примерно одинаковые результаты. Во-вторых, уже при сравнительно малых деформациях образца в адсорбционно-активной среде ($\varepsilon = -50\%$) материал внутри крейзов оказывается сильно растянутым. Отметим, что табличные величины ε_1 представляют собой усредненные значения деформации полимера в самой микрофибрилле и в переходных участках, соединяющих микрофибриллу с нерастянутым материалом стенок крейза. Таким образом, истинная деформация полимера в микрофибриллах должна превышать табличное значение 257%, т. е. примерно соответствовать деформации материала в шейке при растяжении аморфного ПЭТФ на воздухе (320–350%). Это может свидетельствовать о том, что формирование структуры крейза заканчивается вскоре после его образования, степень вытяжки полимера в микрофибриллах при дальнейшем растяжении изменяется слабо, а последующая деформация действительно осуществляется путем перехода нерастянутых участков в ориентированное состояние внутри крейза. Судя по величинам ε_1 , этот переход не сопровождается существенным набуханием и пластификацией полимера в микрофибриллах.

Аналогичные измерения, проведенные на образцах закристаллизованного ПЭТФ (шесть снимков, сделанные на трех образцах), дали величину $\varepsilon_1 = 205 \pm 10\%$. После деформации в адсорбционно-активной среде такие образцы содержали больше крейзов и соответственно больше слаборастянутых переходных участков внутри крейзов, чем аморфные. С учетом этого обстоятельства величины ε_1 для аморфного и закристаллизованного ПЭТФ оказываются довольно близкими, что подтверждает сделанные ранее выводы [7] о сходстве механизма влияния адсорбционно-активных сред на деформацию аморфных и частично-кристаллических полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kambour R. P. Macromol. Rev., 1973, v. 7, p. 1.
2. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1610.
3. Волынский А. Л., Алекскеров А. Г., Греховская Т. Е., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2114.
4. Волынский А. Л., Логинов В. С., Платэ Н. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 2, № 12, с. 2727.
5. Перцов Н. В., Мухаммед Я., Борисова Ф. Н., Козлов П. В. Физ.-хим. механика материалов, 1972, т. 8, № 2, с. 37.
6. Verheulpen-Heymans N. Polymer, 1979, v. 20, № 3, p. 356.
7. Рыжков А. А., Синевич Е. А., Валиотти Н. Н., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 3, с. 212.

Научно-исследовательский
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова



Микрофотография поверхности образца аморфного ПЭТФ, растянутого в *n*-пропаноле до $\varepsilon = -50\%$ и высшенного на воздухе в свободном состоянии

Поступила в редакцию
31.III.1982