

УДК 541.64:539.3

**ОЦЕНКА КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ  
МЕХАНИЗМ НЕУПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ СТЕКЛООБРАЗНОГО  
ПОЛИМЕРА В АДСОРБИОННО-АКТИВНОЙ СРЕДЕ**

*Шитов А. Н., Луковкин Г. М., Волынский А. Л.,  
Бакеев Н. Ф.*

Проведен анализ основных параметров, определяющих механизм развития неупругой деформации стеклообразного ПЭТФ в адсорбционно-активных средах. Развитие микротрещин или шейки определяется соотношением скорости роста микротрещин и скорости нарастания напряжения в сердцевине образца: если микротрещина успевает прорастить через сечение образца и разгрузить материал до достижения предела текучести, процесс осуществляется путем микрорастескивания, если не успевает, процесс осуществляется путем развития шейки. Время, необходимое для прорастания микротрещины, определяется скоростью ее роста и величиной поперечного сечения полимера. Проведен теоретический расчет критических параметров, определяющих тот или иной механизм деформации и получено хорошее соответствие теории и эксперимента.

Холодная вытяжка полимеров в жидких адсорбционно-активных средах существенно отличается от соответствующего процесса, происходящего на воздухе. В то время как холодная вытяжка полимера на воздухе сопровождается инициированием и развитием в образце шейки, в адсорбционно-активной среде наблюдается переход полимера в высокодисперсное ориентированное состояние внутри специфических микротрещин [1]. Такая вытяжка придает полимеру высокоразвитую поверхность и необычный комплекс свойств [2–6]. Поскольку влияние жидкой среды на холодную вытяжку полимера является по существу проявлением эффекта Ребиндерса, эффективность действия жидкости определяется интенсивностью ее взаимодействия с полимером, а также кинетическими эффектами, связанными с ее проникновением в места активной деформации полимера. В тех случаях, когда активность жидкости недостаточно велика [7] или она не успевает эффективно проникать к местам локализованной деформации полимера [8], наблюдается переход от неупругой деформации полимера по механизму развития микротрещин к его деформации путем распространения шейки. Данная работа посвящена выяснению основных факторов, определяющих развитие неупругой деформации полимера по тому или иному механизму. Объекты и методы исследования подробно описаны в работе [8].

Ранее [8] было показано, что для ПЭТФ переход от одного к другому виду развития деформации можно осуществить, изменяя скорость растяжения полимера в адсорбционно-активной среде. В то время как при низких скоростях растяжения образец деформируется без боковой контракции путем развития пористой структуры микротрещин, при некоторой более высокой скорости растяжения в образце скачкообразно возникает шейка. Дальнейшее растяжение приводит к распространению шейки по образцу, однако на не занятых шейкой частях образца происходит рост микротрещин. Таким образом, имеет место сосуществование двух механизмов неупругой деформации полимера, которое приводит к резкому изменению формы кривой растяжения и других механических характеристик.

Переход от чистого микрорастескивания к смешанному механизму деформации полимера специфическим образом отражается на его механическом отклике. На рис. 1 представлены зависимости предела вынужденной эластичности ПЭТФ  $\sigma_{\text{вз}}$  от логарифма скорости  $v$  растяжения при его

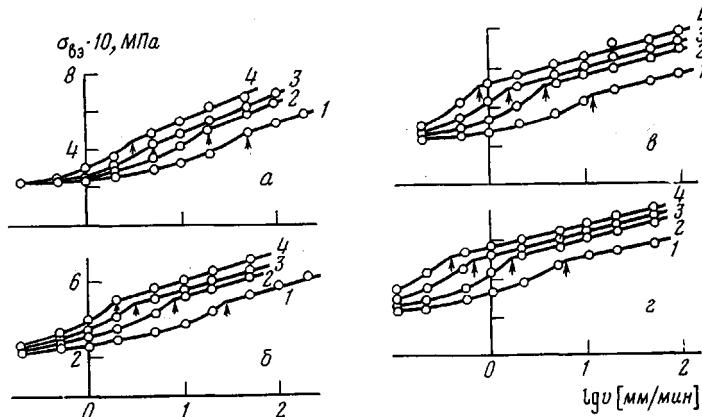


Рис. 1. Зависимости предела вынужденной эластичности  $\sigma_{\text{вз}}$  ПЭТФ от логарифма скорости растяжения  $v$  в *n*-бутаноле (а), *n*-гептаноле (б), *n*-деканоле (с) и этиленгликоле (г); толщина образцов 110 (1), 305 (2), 610 (3) и 935 мкм (4)

деформировании в четырех адсорбционно-активных средах. Во всех случаях в области малых скоростей растяжения наблюдается линейное возрастание  $\sigma_{\text{вз}}$  с увеличением  $\lg v$ , механизм которого был рассмотрен ранее [9]. При некоторой скорости растяжения происходит описанный выше переход полимера к смешанному механизму деформации. Этот переход отражается и на зависимости  $\sigma_{\text{вз}}$  от  $\lg v$ . Возникновение в образцах шейки приводит к появлению линейного участка на зависимости  $\sigma_{\text{вз}}$  от  $\lg v$ , что позволяет достаточно точно определить значения параметров, определяющих условия этого перехода. Из рис. 1 также следует, что увеличение вязкости активной жидкости сдвигает все зависимости  $\sigma_{\text{вз}}$  от  $\lg v$  в области меньших скоростей деформирования, а уменьшение толщины образцов, наоборот, в сторону высоких.

На рис. 2 представлены зависимости условий перехода к смешанному механизму деформации полимера в виде зависимости критической скорости деформирования от толщины испытываемого образца. Хорошо видно, что в логарифмических координатах для каждой из использованных жидкостей сред удается разделить условия деформации на две области: область чистого микрорастескивания (область под кривыми на рис. 2) и область смешанного механизма деформирования (область над кривыми на рис. 2).

Таким образом, для каждой жидкости существуют вполне определенные условия деформации, при которых полимер переходит в высокодисперсное ориентированное состояние. Определение этих условий — важная задача не только в научном, но и прикладном отношении. Очевидно, что механизм развития неупругой деформации полимера в адсорбционно-активной среде будет определяться, с одной стороны, условиями нагружения полимера, а с другой — особенностями роста микротреции, обусловливающими этот переход. Разумно предположить, что при нагружении полимера в адсорбционно-активной среде в нем всегда начинается рост микротреции. Однако если скорость нагружения достаточно велика, то в сердцевине образца, не затронутой микротрецинами, может быть достигнуто напряжение, соответствующее  $\sigma_{\text{вз}}$  материала, в результате чего возникает шейка. Если же микротрецина пересечет все поперечное сечение образца, то она понизит напряжение, в результате чего  $\sigma_{\text{вз}}$  не будет достигнут и процесс пойдет по пути чистого микрорастескивания. Естественно, что в данной ситуации главное значение приобретает соотношение времени, за которое микротрецина пересекает поперечное сечение образца, и времени, за которое может быть достигнут  $\sigma_{\text{вз}}$  полимера.

Исходя из этих представлений, можно попытаться аналитически описать переход от чистого микрорастескивания к смешанному механизму деформации, другими словами, определить, каким образом образец «узнаёт», по которому из механизмов будет осуществляться развитие неупругой деформации. Для этого воспользуемся классическим уравнением

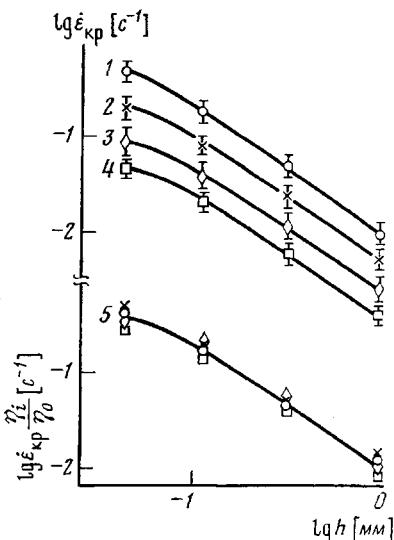


Рис. 2. Зависимость критической скорости деформации  $\dot{\varepsilon}_{kp}$ , при которой изменяется механизм деформации, от толщины  $h$  образцов ПЭТФ при его растяжении в  $n$ -бутаноле (1),  $n$ -гептаполе (2),  $n$ -деканоле (3) и этиленгликоле (4); обобщенная кривая (5) для тех же жидкостей сред «приведенная» к вязкости  $n$ -бутанола

Лазуркина для описания перехода полимера в ориентированное состояние в процессе холодной вытяжки

$$\dot{\varepsilon} = Ae^{-\frac{E}{RT}} \cdot e^{\frac{V_1 \sigma}{RT}}, \quad (1)$$

где  $\dot{\varepsilon}$  — скорость деформации,  $E$  — энергия активации процесса,  $V_1$  — активационный объем,  $\sigma$  — механическое напряжение, поддерживающее процесс,  $A$  — константа,  $R$  — универсальная газовая постоянная и  $T$  — абсолютная температура.

Рост микротрешины — проявление того же самого локализованного перехода полимера в ориентированное состояние, однако главная особенность этого процесса во взаимодействии полимера с жидкой средой. Естественно, что это обстоятельство отразится на величине энергии активации и активационном объеме, однако не изменит его активационного механизма. В связи с этим зависимость скорости роста микротрешины  $w$  в среде от приложенного механического напряжения должна иметь вид, аналогичный уравнению (1)

$$w = Be^{-\frac{E'}{RT}} \cdot e^{\frac{V_2 \sigma}{RT}}, \quad (2)$$

где  $B$  — константа;  $E'$  — энергия активации процесса в жидкой среде, очевидно, отражающая свойства жидкости и полимера;  $V_2$  — соответствующий активационный объем. Аналогичная зависимость скорости роста микротрешины от приложенного напряжения была обнаружена Брауном для низкотемпературной деформации полихлортифтотиленов в жидком азоте [10]. В отличие от цитированной работы данные, представленные на рис. 2, были получены не в условиях действия постоянной нагрузки, а в условиях постоянной скорости растяжения, в связи с чем напряжение в образце не поддерживалось постоянным. Однако поскольку переход к смешанному механизму или чистому микрорастягиванию осуществляется при малых значениях деформации, соответствующих  $\sigma_{cr}$ , можно принять, что напряжение на этом этапе растяжения изменяется по закону Гука, т. е.  $\sigma = E\varepsilon$ , где  $E$  — модуль Юнга. Кроме того, на этом этапе деформирования вследствие малых значений удлинения можно считать, что постоянная скорость растяжения обеспечивает и постоянство скорости деформации, т. е.  $\dot{\varepsilon} = \text{const}$  и, следовательно,  $\sigma = E\dot{\varepsilon}t$ . Исходя из этих соображений, можно определить длину  $l$  пути, пройденного вершиной микротрешины в направлении, перпендикулярном оси приложенного напряжения

$$l = \int_0^t w(t) dt = \int_0^t Ce^{\beta\sigma} dt = \int_0^t Ce^{\beta E\dot{\varepsilon}t} dt, \quad (3)$$

где  $C$  содержит все параметры, не зависящие от напряжения, а  $\beta = V_2/RT$ . Необходимо отметить, что уравнение (3) содержит допущение о том, что рост микротрешины начинается с момента приложения нагрузки, т. е. при  $t=0$ . Это не совсем точно, поскольку существует критическая деформация возникновения микротрешины и соответствующее ей значение напряжения [11]. Однако эта величина весьма невелика, и в настоящем рассмотрении мы ей пренебрегаем. Таким образом, получаем для пройденного микротрешины

трещиной пути

$$l = \int_0^t C e^{\beta E \dot{\varepsilon} t} dt = \frac{C}{\beta E \dot{\varepsilon}} (e^{\beta E \dot{\varepsilon} t} - 1) \quad (4)$$

Для того чтобы механизм деформации осуществлялся путем чистого микрорастескивания, необходимо, чтобы хотя бы одна микротрещина успела прорости до середины образца. В этом случае образец будет разгружен благодаря тому, что растущая навстречу с противоположной стороны микротрещина также достигнет середины. Используя обозначение ширины образца, принятое на рис. 2, можно записать длину пути микротрещины в образце, полученной из пленки толщиной  $h$

$$l = \frac{h}{2} = \frac{C}{\beta E \dot{\varepsilon}} (e^{\beta E \dot{\varepsilon} t} - 1), \quad (5)$$

откуда следует, что

$$\frac{h \beta E \dot{\varepsilon}}{2C} + 1 = e^{\beta E \dot{\varepsilon} t} \quad (6)$$

Поскольку  $\frac{h \beta E \dot{\varepsilon}}{2C} \gg 1$ , то получим  $\frac{h \beta E \dot{\varepsilon}}{2C} \approx e^{\beta E \dot{\varepsilon} t}$  или

$$\ln \frac{h \beta E \dot{\varepsilon}}{2C} \approx \beta E \dot{\varepsilon} t, \quad (7)$$

откуда легко вычисляется искомое время

$$t = \frac{\ln \frac{h \beta E \dot{\varepsilon}}{2C}}{\beta E \dot{\varepsilon}} \quad (8)$$

Теперь необходимо найти время, за которое достигается предел вынужденной высокомодульности полимера при его деформации на воздухе, т. е. время, прошедшее после начала растяжения, через которое в образце возникает шейка. Для этой цели наиболее логично воспользоваться уравнением Лазуркина (1), которое описывается прямой линией в координатах  $\sigma_{\text{вз}} - \ln \dot{\varepsilon}$ . Прямая пропорциональная зависимость этих величин хорошо выполняется для широкого круга полимеров, и, следовательно,

$$\sigma_{\text{вз}} = \frac{1}{\alpha} \ln \dot{\varepsilon} - \frac{1}{\alpha} \ln A', \quad (9)$$

где  $\sigma_{\text{вз}} = \frac{V_1}{RT}$  и  $A' = Ae^{-\frac{E}{RT}}$ .

С другой стороны, поскольку речь идет о прямолинейном начальном участке кривой растяжения  $\sigma_{\text{вз}} = E \dot{\varepsilon}_{\text{вз}} = E \dot{\varepsilon} t_{\text{вз}}$ , где  $\dot{\varepsilon}_{\text{вз}}$  — значение деформации, при которой достигается  $\sigma_{\text{вз}}$ , и  $t_{\text{вз}}$  — время, за которое он достигается при скорости деформации  $\dot{\varepsilon}$ . Следовательно,

$$t_{\text{вз}} = \frac{\sigma_{\text{вз}}}{E \dot{\varepsilon}} = \frac{\ln \dot{\varepsilon} - \ln A'}{\alpha E \dot{\varepsilon}} \quad (10)$$

Таким образом, удается рассчитать оба значения времен, соотношение между которыми определяет, какой механизм «изберет» растягиваемый в среде полимер: чистое микрорастескивание или совместный механизм одновременного развития шейки и микротрещин. Очевидно, что равенство найденных с помощью уравнений (8) и (10) времен позволит определить критические условия, отделяющие один механизм от другого. Для этого приравняем найденные времена

$$\frac{\ln \frac{h \beta E \dot{\varepsilon}_{\text{вз}}}{2C}}{\beta E \dot{\varepsilon}_{\text{вз}}} = \frac{\ln \dot{\varepsilon}_{\text{вз}} - \ln A'}{\alpha E \dot{\varepsilon}_{\text{вз}}}, \quad (11)$$

где подстрочный индекс кр соответствует критическому характеру определяемой скорости деформации. Выражая  $\dot{\varepsilon}_{kp}$ , получим

$$\lg \dot{\varepsilon}_{kp} = -\frac{1}{1-\beta/\alpha} \lg h + \frac{1}{1-\beta/\alpha} \lg \frac{2C}{E\beta A'^{\beta/\alpha}} \quad (12)$$

Это уравнение связывает критическую скорость деформации, при которой происходит переход от одного механизма холодной вытяжки к другому, с начальной толщиной образца. Хорошо видно, что эта зависимость в логарифмических координатах представляет собой уравнение прямой с отрицательным наклоном. Для сопоставления полученного уравнения с

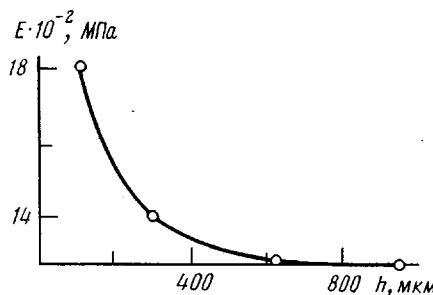


Рис. 3. Зависимость модуля упругости  $E$  аморфного стеклообразного ПЭТФ от толщины пленки, из которой получен образец

экспериментальными данными необходимо получить значения  $\alpha$  и  $\beta$ . В то время как  $\alpha$  легко найти независимым образом из скоростной зависимости  $\sigma_{ba}$  с помощью уравнения Лазуркина, прямое определение  $\beta$  — экспериментально сложная задача. В связи с этим в данной работе  $\beta$  определяли из экспериментальных данных, представленных на рис. 2, с помощью значения  $\alpha$ , найденного при испытаниях ПЭТФ на воздухе.

Необходимо отметить, что экспериментальные зависимости  $\lg \dot{\varepsilon}_{kp}$  от  $\lg h$  отклоняются от прямых в области малых толщин образцов. Это отклонение обусловлено существен-

ной зависимостью модуля упругости пленки (рис. 3). Известно, что при малых толщинах заметный вклад в модуль начинает вносить поверхностный слой, имеющий более упорядоченную структуру и, следовательно, более высокие механические показатели. Введение экспериментальных значений модуля ПЭТФ в уравнение (12) позволяет, как видно из рис. 2, достичь прекрасного соответствия теории и эксперимента. Анализ представленных данных убеждает в том, что тот или иной механизм деформации полимера в адсорбционно-активной среде реализуется в зависимости от соотношения скорости роста микротреции и скорости нагружения.

Скорость роста микротреции, очевидно, определяется двумя факторами: поверхностью активностью жидкой среды и ее вязкостью. Первый фактор определяет скорость капиллярного всасывания жидкости в мельчайшие поры полимера и механизм облегчения деформации (эффект Ребиндера), а второй характеризует затрудненность миграции вязкой среды в зону активной деформации. Естественно предположить, что характер критических явлений, связанных с переходом от микрорастескивания к шейке, обусловлен в основном кинетическими затруднениями. Если жидкость успевает при данной скорости нагружения в достаточной степени заполнить вершину микротреции, то процесс будет протекать по механизму микрорастескивания, если не успевает, то процесс будет протекать так же, как на воздухе с образованием шейки. Смещение зависимостей  $\lg \dot{\varepsilon}_{kp}$  от  $\lg h$  вдоль оси ординат, видимо, обусловлено транспортными свойствами жидкости, поскольку вязкость использованных адсорбционно-активных сред закономерно уменьшается от этиленгликоля (рис. 2, кривая 4) к *n*-бутанолу (кривая 1). Хорошо видно, что чем больше вязкость жидкости, тем меньше область толщин и скоростей, при которых наблюдается чистое микрорастескивание, и наоборот.

В связи с этим уравнение (12) можно переписать в виде

$$\lg \dot{\varepsilon}_{kp} = -m \lg h + n \lg C(\eta, \gamma), \quad (12')$$

где свойства жидкости учитываются членом  $C(\eta, \gamma)$  ( $\eta$  — вязкость жидкости и  $\gamma$  — поверхностное напряжение на границе полимер — жидкость). Поскольку определение значения  $\gamma$  для полностью смачивающих жидкоко-

стей — в настоящее время нерешенная задача, для экспериментальной проверки уравнения (12) заменим константу  $C(\eta, \gamma)$  на множитель  $C' = C(\gamma)/\eta$ . Такая замена позволит провести экспериментальную проверку влияния транспортных свойств жидкой среды на механизм деформации полимера.

Действительно, учет вязкости, определенной в независимых экспериментах, позволяет понять причины смещения зависимостей, полученных для различных сред вдоль оси ординат (рис. 2). Оказывается, что это смещение практически точно пропорционально отношению вязкостей использованных жидкостей. Следовательно, введя в уравнение (12) множитель  $\eta_i/\eta_0$ , где  $\eta_i$  — вязкость любой адсорбционно-активной жидкости, а  $\eta_0$  — вязкость жидкости «приведения», можно с высокой точностью определять границы перехода от смешанного механизма деформации к чистому микрорастягиванию, не проводя сложных и трудоемких экспериментов, результаты которых представлены на рис. 1 и 2. На рис. 2 (кривая 5) приведена обобщенная зависимость  $\lg \dot{\epsilon}_{cr}$  от  $\lg h$  для четырех жидких сред, «приведенных» к вязкости *n*-бутанола. Видно, что данные для различных жидкостей хорошо описываются с помощью одной обобщенной кривой.

Таким образом, основными условиями, определяющими переход полимера в высокодисперсное ориентированное состояние при его растяжении в адсорбционно-активной среде, являются поверхностная активность жидкой среды, ее вязкость, геометрические особенности деформируемого образца и скорость деформации полимера. Особо следует отметить, что главное влияние на механический отклик полимера оказывает процесс роста микротрешин, который и определяется перечисленными факторами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kambour R. P. J. Polymer Sci. 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., Гроховская Т. Е., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2114.
4. Гроховская Т. Е., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2112.
5. Волынский А. Л., Логинов В. С., Платэ Н. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2727.
6. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 5, с. 371.
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. Волынский А. Л., Шитов Н. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 859.
9. 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.
10. Brown N., Fisher S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 6, p. 1315.
11. Williams J. G., Marshall G. P., Graham J. J., Zichy E. L. Pure Appl. Chem., 1974, v. 39, № 3, p. 275.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
2.III.1983

#### EVALUATION OF CRITICAL CONDITIONS AFFECTING THE MECHANISM OF NON-ELASTIC DEFORMATION OF GLASSY POLYMER IN ADSORPTION-ACTIVE MEDIUM

*Shitov A. N., Lukovkin G. M., Volynskii A. L., Bakeev N. F.*

#### Summary

The main parameters affecting the mechanism of development of non-elastic deformation of glassy PETP in adsorption-active media are analysed. The development of crazes or neck-down depends on the ratio of rates of growth of crazes and increase of stress inside the sample. If a craze has time to grow throughout the cross-section of a sample and to liquidate the stress before attaining the flow limit the process of crazes formation takes place, while in opposite case the development of the neck-down proceeds. This time depends on the rate of growth of a craze and on the value of cross-section of a polymer. The critical parameters resulting in one or another mechanism of deformation are theoretically calculated, and good coincidence with experiment is shown.