

УДК 541.64:539.3

Л. М. Ярышева, И. В. Чернов, Л. Ю. Кабальнова,
А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ПРИРОДЫ
АДСОРБИОННО-АКТИВНОЙ СРЕДЫ НА КОЛИЧЕСТВО
КРЕЙЗОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В УСЛОВИЯХ ПОЛЗУЧЕСТИ

Исследовано влияние напряжения и природы адсорбционно-активной среды на количество крейзов, возникающих в ПЭТФ при одноосном растяжении под действием постоянной нагрузки в жидких средах. Определены критические условия возникновения крейзов в зависимости от напряжения и уровня снижения поверхностной энергии на границе полимер — жидкость. Установлена суперпозиция влияния напряжения и поверхностной энергии на границе полимер — жидкость как на общее количество крейзов, так и на критические условия их возникновения.

Существуют довольно противоречивые мнения относительно того, какие параметры жидкой среды оказывают решающее влияние на крейзинг напряженных полимеров. Механизм действия на полимеры жидких сред связывают либо с локальной пластификацией полимера [1—4], либо с изменением поверхностной энергии на границе полимер — среда [5—8], либо с комбинацией обоих факторов [9, 10]. Исходя из этих концепций предпринимались попытки установить взаимосвязь крейзинга с параметрами среды, связанными с объемным или поверхностно-адсорбционным воздействием на полимер.

В качестве характеристических параметров среды использовали поверхностное натяжение, вязкость, параметры растворимости, смачиваемость поверхности полимера, способность жидкости к пленкообразованию и другие свойства. Однако во всех этих работах рассматривали влияние жидкой среды на механические характеристики — долговечность, предел вынужденной эластичности, напряжение стационарного деформирования, критическое напряжение или критическую деформацию появления крейзов. Указанные параметры являются некими обобщенными характеристиками крейзинга, поскольку механическое поведение полимеров в присутствии жидких сред определяется закономерностями возникновения и развития крейзов. В связи с этим эффективность действия жидких сред правильно оценивать по первичным, непосредственным характеристикам крейзинга — по количеству и скоростям роста крейзов.

Цель настоящей работы — исследование влияния условий деформирования и природы жидкой среды на количество крейзов, образующихся при одноосном растяжении полимеров в адсорбционно-активных средах (AAC) под действием постоянного напряжения. Знание критических условий возникновения крейзов и общего количества крейзов необходимо для установления механизма действия жидких сред на процесс деформирования полимеров.

Объектом исследования служила пленка аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 110 мкм. Образцы вырубали в виде двухсторонних лопаток с рабочей частью 6×22 мм. Условия деформирования полимеров в AAC под действием постоянного напряжения и методики определения числа крейзов описаны в работе [11].

Как отмечалось ранее [12—14], при деформировании полимеров в AAC возникает большое количество крейзов, прорастающих через попереч-

ное сечение образца в направлении, перпендикулярном оси вытяжки. Зарождение крэйзов осуществляется прежде всего на поверхностных дефектах, создающих локальную концентрацию напряжения в образцах. Поскольку полимерные материалы, сформованные в разных условиях, различаются по своей дефектности, исследование количества крэйзов и изучение кинетики их зарождения в зависимости от условий деформирования полимера является сложной задачей не только из-за естественного разброса данных, получаемых на разных образцах одного полимера, но и из-за трудностей сравнения результатов, определяемых разными авторами на различающихся по дефектности полимерных материалах. В связи с этим сопоставление количественных закономерностей по числу крэйзов должно проводиться с учетом не только природы полимера, но и условий его формирования.

Предыдущие исследования показали, что зарождение основной массы крэйзов при деформировании ПЭТФ в ААС происходит при малых деформациях до $\sim 10\%$ и кривая накопления крэйзов в зависимости от степени растяжения выходит на насыщение [12, 14]. На основании анализа зависимостей числа крэйзов, возникающих при деформировании ПЭТФ в этиловом спирте с различными скоростями растяжения, проведена оценка микронеоднородности структуры ПЭТФ [15]. Было получено распределение дефектов по размерам, имеющее случайный характер и по форме близкое к распределению максвелловского типа. Центрами зарождения крэйзов могут быть в первую очередь краевые дефекты от вырубного ножа, частицы пыли, примеси других веществ, а также щероховатости на поверхности пленки. В общем случае при одинаковой макроскопической дефектности полимера количество возникающих крэйзов зависит от условий деформирования.

Проанализируем прежде всего зависимость количества возникающих крэйзов n (рис. 1) от величины прикладываемого постоянного напряжения для ПЭТФ при деформировании его в n -пропаноле. Чем выше напряжение деформации, тем больше количество возникающих в полимере крэйзов. Такое поведение аналогично уже упоминавшемуся выше факту повышения количества зародившихся крэйзов с увеличением скорости вытяжки, поскольку при увеличении скорости растяжения также повышается напряжение деформации [15]. Основываясь на гетерогенной природе зарождения крэйзов на имеющихся в полимере дефектах, можно объяснить увеличение числа крэйзов с возрастанием напряжения тем, что при более высоком напряжении дефекты меньшего размера становятся «опасными», и это приводит к срабатыванию большего числа имеющихся в полимере дефектов. Кроме того, из данных, представленных на рис. 1, видно, что существует область напряжений, при которых в выбранных условиях деформирования крэйзы не образуются. Это напряжение соответствует так называемому критическому напряжению микрорастрескивания или крейзинга.

Характерно, что для зависимости количества крэйзов от скорости растяжения также существует некоторая критическая скорость деформации, при которой вытяжка осуществляется с образованием одного крэйза, переходящего в шейку [16]. К сожалению, в настоящее время не представляется возможным решить вопрос о зависимости количества возникающих крэйзов от нагрузки в области больших напряжений из-за трудностей разрешения крэйзов и подсчета их количества при большой плотности крэйзов. Возможно, что для данных условий деформирования в области высоких напряжений количество крэйзов будет иметь тенденцию к достижению предела. Однако этот эффект, очевидно, может быть связан не только с тем, что при высоких напряжениях срабатывает основная масса имеющихся в полимере дефектов, но и с интенсивным расходованием недеформированной части полимера на уширение крэйзов, зародившихся и прогрессивших через поперечное сечение пленки. Кроме того, возможна ситуация, когда при определенных условиях деформирования, например при достаточно высоких напряжениях, зарождение крэйзов будет иметь термофлюктуационную природу, что приведет к дальнейшему увеличению их

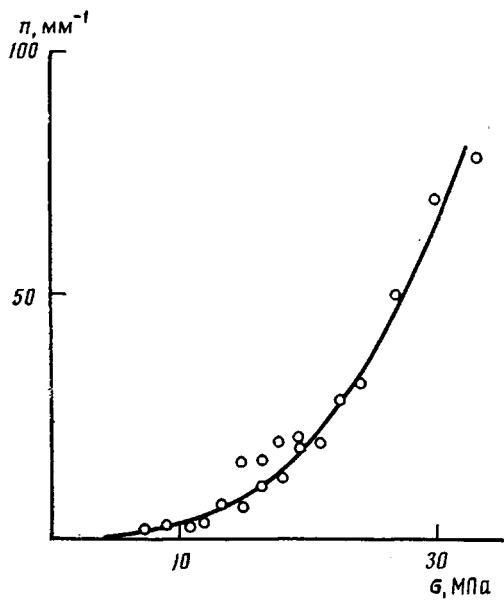


Рис. 1

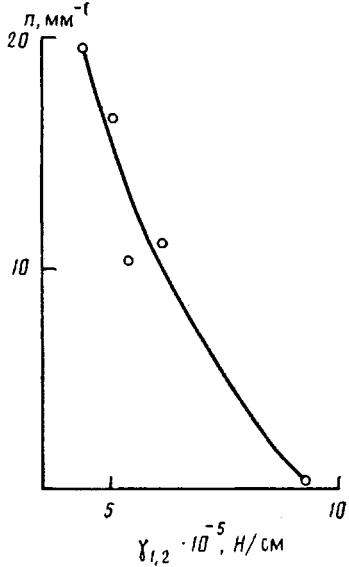


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость количества крейзов, возникающих в ПЭТФ на 1 мм длины образца при деформировании в *n*-пропаноле, от величины прикладываемого напряжения σ

Рис. 2. Зависимость количества крейзов, возникающих в ПЭТФ на 1 мм длины образца при деформировании в жидких средах под действием постоянного напряжения ($\sigma = 16,4$ МПа), от поверхностного напряжения γ на границе полимер — жидкость

Рис. 3. Зависимость количества крейзов, возникающих в ПЭТФ на 1 мм длины образца при деформировании при $\sigma = 23,3$ МПа в водных растворах этилового (1), пропилового (2), бутилового спиртов (3) от их концентрации

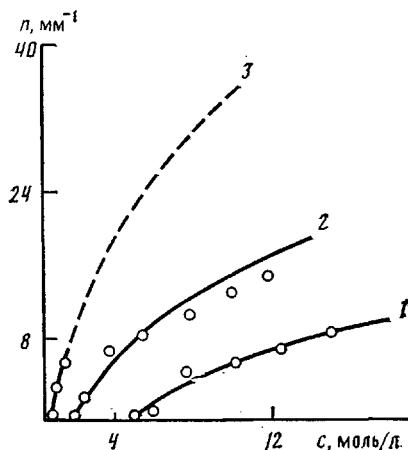


Рис. 3

количества. Некоторые аспекты термофлуктуационного зарождения крейзов в области высоких скоростей растяжения ПЭТФ были рассмотрены в работе [17].

Следующим важным параметром, определяющим процесс крейзинга полимеров в жидких средах, является природа ААС. До сих пор никаких систематических данных по зависимости количества крейзов от природы ААС в литературе не приводилось. Однако в работе [15] впервые при рассмотрении крейзинга с классических позиций Гриффита было высказано предположение, что природа жидкой среды, а именно снижение на границе с жидкостью поверхностной энергии полимера, влияет на количество зародившихся крейзов. Рассмотрим уравнение Гриффита применительно к растяжению полимера в ААС под действием постоянного напряжения

$$\sigma^2 = \frac{4E\gamma_{1,2}}{r},$$

где σ — напряжение деформирования, E — модуль упругости полимера, r_c — эффективный критический размер дефекта, $\gamma_{1,2}$ — поверхностное напряжение на границе полимер — среда.

Согласно этой формуле, чем в большей степени снижается поверхностная энергия на границе полимер — среда, тем меньше размер дефекта, необходимый для образования зародыша роста крейзов. Это означает, что при прочих равных условиях деформирования в среде, обеспечивающей меньшую поверхностную энергию на границе полимер — жидкость, количество крейзов должно быть выше.

Для установления влияния жидкой среды на количество возникающих при деформировании крейзов использовали жидкости разной химической природы — спирты, углеводороды, хлорированные углеводороды. Определение поверхностной энергии на границе полимер — среда проводили по методу Оуэнса — Вендта [18]. В расчетах по этому методу поверхностная энергия полимера и жидкости разделяются на дисперсионную компоненту γ^d и компоненту водородного связывания γ^h , а вычисление поверхностного напряжения на границе полимер — жидкость проводится по формуле

$$\gamma_{1,2} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} - 2(\gamma_1^h \gamma_2^h)^{1/2},$$

где индекс «1» относится к полимеру, а «2» — к жидкости.

На рис. 2 представлена зависимость количества крейзов, возникающих в образце ПЭТФ, подвергнутом действию одноосного растяжения при постоянной нагрузке (16,4 МПа), от величины поверхностной энергии на границе полимер — жидкость. Хорошо видно, что чем ниже поверхностная энергия, тем больше количество возникающих крейзов. Таким образом, полученные результаты подтверждают высказанные ранее предположения о роли влияния снижения поверхностной энергии на крейзинг полимеров.

Из данных, приведенных на рис. 2, следует и другое важное заключение. Для ПЭТФ определенной дефектности при приложении постоянной нагрузки в 16,4 МПа крейзинг осуществляется в присутствии только тех жидкостей, в которых поверхностная энергия на границе полимер — жидкость оказывается менее чем $\sim 10^{-4}$ Н/см. Это означает, что для жидкостей, снижающих поверхностную энергию ПЭТФ в меньшей степени, напряжение в 16,4 МПа будет являться критическим напряжением крейзинга.

Таким образом, из сопоставления данных рис. 1 и 2 прослеживается взаимосвязь между напряжением и уровнем снижения поверхностной энергии в их влиянии как на критические условия зарождения крейзов, в частности на критическое напряжение крейзинга, так и на общее количество возникших крейзов.

Расчет поверхностного напряжения на границе полимер — жидкость по методу Оуэнса — Вендта является приближенным, провести же прямые измерения этой величины не представляется возможным. Вместе с тем для определения вклада адсорбционного взаимодействия жидкой среды с полимером в развитие крейзов удобным оказалось использование в качестве ААС разбавленных растворов алифатических спиртов в воде — жидкости, инертной по отношению к ПЭТФ в данных условиях деформирования. Впервые этот подход был использован в работах [6, 19] для выявления влияния поверхностной энергии на снижение предела вынужденной эластичности при деформировании полимеров в ААС. Было показано, что предел вынужденной эластичности ряда полимеров в водных растворах алифатических спиртов снижается в зависимости от их концентрации в соответствии с известным адсорбционным правилом Дюкло — Траубе. Согласно этому эмпирическому правилу, при переходе от высшего гомолога к низшему поверхностное напряжение на границе с воздухом одинаково, если концентрация высшего гомолога примерно в 3—3,5 раза меньше, чем у предыдущего. Данные работы [6] позволяют предполагать, что аналогично будет изменяться поверхностное напряжение ПЭТФ на границе со спиртово-водными растворами.

На рис. 3 показана зависимость количества крейзов, возникающих в ПЭТФ при одноосном растяжении в условиях действия постоянной нагрузки (23,3 МПа), в водных растворах трех алифатических спиртов раз-

личной концентрации. Концентрационная зависимость количества крейзов для водных растворов бутилового спирта ограничена расслаиванием раствора при малых концентрациях бутилового спирта. Прежде всего следует отметить, что при переходе от чистого спирта к его водно-спиртовому раствору количество возникающих крейзов уменьшается (данные для чистых спиртов на рис. 3 отмечены крестиком), что согласуется с уменьшением поверхностной активности спиртов по отношению к полимеру при их разбавлении. Варьируя концентрацию ААС, удалось установить существование и безопасной области концентраций ААС, т. е. процесс возникновения крейзов при некоторой постоянной нагрузке (23,3 МПа) начинается не сразу по мере перехода от воды к спирту, а с некоторой критической концентрации спирта. При этом, как видно из данных на рис. 3, критические концентрации спирта в гомологическом ряду исследуемых спиртов возрастают в 3–3,5 раза в соответствии с изменениями поверхностной энергии, предсказываемыми правилом Дюкло – Траубе от бутилового спирта до этилового.

Снижение уровня прикладываемого напряжения при деформировании ПЭТФ в спиртово-водных средах приводит к снижению количества возникающих крейзов, аналогично поведению в чистых спиртах, рассмотренному выше, и увеличению критической концентрации спирта. Так, если при напряжении 23,3 МПа критическая концентрация пропанола в спиртово-водной смеси составляет 1,6 моль/л, то при напряжении 20 МПа она становится равной 1,9 моль/л.

Таким образом, на основании изучения крейзинга ПЭТФ в спиртово-водных смесях установлена суперпозиция влияния напряжения и поверхностной активности жидкой среды на количество крейзов, как это следует из теории Гриффита. Однако взаимосвязь между ними оказывается более сложной, так как при деформировании в ААС полимеров, имеющих распределение по размерам дефектов, переменными являются не только напряжение вытяжки и поверхностная энергия на границе полимер – жидкость, но и входящий в уравнение размер критического зародыша, который также определяется величиной прикладываемого напряжения и уровнем снижения поверхностной энергии полимера в ААС.

Определяя механизм действия на ПЭТФ приведенных выше жидких сред, можно сказать, что их влияние на количество возникающих крейзов осуществляется по адсорбционному механизму, связанному с поверхностным воздействием среды на полимер, с понижением межфазной поверхностной энергии на границе полимер – среда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bernier C. A., Kambour R. P. // Macromolecules. 1968. V. 1. № 5. P. 393.
2. Kambour R. P., Romagosa E. E., Grunner C. L. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 4. P. 335.
3. Kambour R. P., Grunner C. L., Romagosa E. E. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1973. V. 11. № 10. P. 1879.
4. Kambour R. P., Grunner C. L., Romagosa E. E. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 2. P. 249.
5. Brown H. R., Kramer E. J. // Polymer. 1981. V. 22. № 5. P. 687.
6. Синевич Е. А., Огородов Р. П., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН ССР. 1973. Т. 212. № 6. С. 1383.
7. Рыжков А. А., Синевич Е. А., Валиотти Н. Н., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 3. С. 212.
8. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 192 с.
9. Brown N., Imai Y. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 10. P. 4130.
10. Imai Y., Brown N. // Polymer. 1977. V. 18. № 3. P. 298.
11. Пазухина Л. Ю., Ярышева Л. М., Тарасова Л. А., Недужий С. А., Козлов П. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 2. С. 134.
12. Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2149.
13. Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Кабанов Н. М., Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 388.
14. Алексеев А. Г., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. С. 218.

15. Луковкин Г. М., Пазухина Л. Ю., Ярошева Л. М., Волынский А. Л., Козлов П. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2192.
16. Синевич Е. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 7. С. 485.
17. Луковкин Г. М. Автореферат дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1987.
18. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров/Пер. с англ. под ред. Малкина А. Я. М., 1976. 415 с.
19. Ефимов А. В., Мухаммад Я., Шитов Н. А., Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 6. С. 433.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
25.03.88

L. M. Yarysheva, I. V. Chernov, L. Yu. Kabal'nova,
A. L. Volynskii, N. F. Bakeev, P. V. Kozlov

**INFLUENCE OF STRESS AND NATURE OF ADSORPTION-ACTIVE
MEDIUM ON AMOUNT OF CRAZES ARISING UNDER STRAIN
OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE IN CREEP CONDITIONS**

S u m m a r y

Influence of stress and nature of adsorption-active medium on amount of crazes arising in PETP in the course of uniaxial stretching under the action of constant load in liquid media has been studied. The critical conditions of crazes appearance were determined dependent on the stress and degree of the surface energy decrease in the polymer-liquid interphase. Superposition of the effect of stress and surface energy in the polymer-liquid interphase both on the total amount of crazes and on the critical conditions of their arising was shown.